



**Mónica Maria Gallis Rocha**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Valorização de lamas de ETAR em adsorventes para tratamento de lixiviados de aterro**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Maria Bernardo, Investigadora, FCT  
NOVA

Co-orientadores: Doutora Inês Matos, Investigadora  
auxiliar, FCT NOVA

Professor Doutor Nuno Lapa, Professor auxiliar, FCT  
NOVA

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Prof. Doutora Ana Cristina Ferreira da Cunha Queda

Vogal: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Maio 2021**



**Mónica Maria Gallis Rocha**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Valorização de lamas de ETAR em  
adsorventes para tratamento de  
lixiviados de aterro**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Maria Bernardo, Investigadora, FCT  
NOVA

Co-orientadores: Doutora Inês Matos, Investigadora  
auxiliar, FCT NOVA

Professor Doutor Nuno Lapa, Professor auxiliar, FCT  
NOVA

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Prof. Doutora Ana Cristina Ferreira da Cunha Queda

Vogal: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo



## **Valorização de lamas de ETAR em adsorventes para tratamento de lixiviados de aterro**

Copyright © Mónica Maria Gallis Rocha, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Dedicatória

Este trabalho é dedicado à minha avó Lena que apesar de já cá não estar para presenciar o término desta etapa da minha vida, com a muita sabedoria que me transmitiu e o seu carinho estará sempre no meu coração.

As suas palavras de conforto e compreensão ao longo do meu percurso académico contribuíram amplamente para o equilíbrio de que necessitei para ser bem-sucedida.

Estejas onde estiveres, espero que recebas esta mensagem porque continuarás a ser sempre muito importante na minha vida.





## Agradecimentos

Antes de mais gostaria de agradecer ao professor Mário Eusébio, que me indicou com toda a ajuda e simpatia o grupo de investigação da Professora Isabel Fonseca para a execução deste trabalho. Também deixar um especial agradecimento à Doutora Maria Bernardo por toda a sua simpatia e disponibilidade, e por todos os conselhos e ajuda que me deu para a realização da minha dissertação. Agradecer ainda à Doutora Inês Matos e Professor Nuno Lapa por todos os conselhos e ajuda. Também à Dona Palminha por toda a simpatia e disponibilidade demonstradas para facultar tudo o que fosse necessário a este trabalho, e à técnica Carla Rodrigues e técnico Nuno Costa que contribuíram para que o mesmo fosse possível de se realizar.

Por fim, quero agradecer aos meus pais Inês e José pelo apoio incondicional e financeiro que me deram ao longo deste percurso; ao meu irmão António, pelos conselhos que me deu quando estava mais em baixo; ao meu namorado Filipe, por me ter apoiado não só nos dias em que corria tudo bem como nos que corriam menos bem, transmitindo-me sempre uma mensagem positiva e de incentivo; e aos meus avós Domingos e Maria, por me terem acompanhado nesta etapa e por sempre terem respeitado esta fase por que passei.



## Resumo

Todos os anos são gerados resíduos e subprodutos em estações de tratamento de águas residuais, e o aumento da quantidade de lamas de ETAR é considerado um problema a nível global.

Por outro lado, é também importante tratar os lixiviados de aterros sanitários adequadamente, para prevenção dos impactes ambientais negativos que estes podem causar.

Neste contexto, este trabalho foca-se na valorização de lamas de ETAR em carvões ativados e na sua aplicação no tratamento de lixiviados de aterro sanitários, em particular na remoção de ácidos húmicos.

Foram produzidos três carvões ativados a partir de lamas “natura” (DS) e três a partir de lamas desmineralizadas (DSD). Recorreu-se à ativação química (KOH e  $K_2CO_3$ ) e física ( $CO_2$ ). Os carvões foram caracterizados através da análise elementar, teor de cinzas, TGA, caracterização textural e  $pH_{pzc}$ .

Foram realizadas as cinéticas e isotérmicas de adsorção de ácidos húmicos aos carvões que apresentaram as melhores capacidades de adsorção, nomeadamente DS- $K_2CO_3$  e DSD- $K_2CO_3$ . O desempenho dos carvões produzidos foi comparado com o de um carvão comercial (BDH).

Os carvões ativados com  $K_2CO_3$  alcançaram capacidades de adsorção e eficiências de remoção de ácidos húmicos superiores às do carvão comercial. O carvão DSD- $K_2CO_3$  destacou-se por apresentar uma capacidade de adsorção máxima de 116 mg/g pelo modelo de Langmuir, enquanto o carvão comercial apresentou uma capacidade de 78,2 mg/g.

Também se realizaram ensaios de adsorção com uma amostra de lixiviado de aterro sanitário e observou-se que os carvões DS- $K_2CO_3$  e BDH foram afetados pela matriz, diminuindo a sua capacidade de adsorção. No entanto, o carvão DSD- $K_2CO_3$  apresentou o mesmo desempenho relativamente ao lixiviado sintético.

Em conclusão, este trabalho permitiu demonstrar que a valorização de lamas de ETAR em produtos de elevado desempenho no tratamento de lixiviados de aterros sanitários é possível.

**Palavras-Chave:** Ácidos Húmicos, Adsorção, Carvão ativado, Lamas de ETAR, Lixiviado de aterro sanitário



## Abstract

Waste and by-products are generated every year in wastewater treatment plants, and the increase in the amount of WWTP sludge is considered a global problem in the context of population growth and increasing wastewater sanitation. On the other hand, it is also important to treat landfill leachate in an appropriate way to prevent negative environmental impacts. Thus, this thesis is focused on the valorization of sewage sludge derived adsorbents, namely activated carbons, and their application for the treatment of landfill leachate, specifically in the removal of humic acids.

In this work, six activated carbons were developed, three from “original” sludge (DS) and three from demineralized sludge (DSD), using chemical (KOH and  $K_2CO_3$ ) and physical activation ( $CO_2$ ). The carbons were characterized by elemental analysis, ash content, TGA, textural characterization and  $pH_{pzc}$ .

The humic acids adsorption kinetics and isotherms were carried out on the carbons with the higher adsorption capacity, namely DS- $K_2CO_3$  and DSD- $K_2CO_3$ . The performance of the carbons was compared to that of a commercial carbon, BDH.

The carbons derived from  $K_2CO_3$  activation achieved higher uptake capacities and removal efficiencies of humic acids than the commercial carbon. DSD- $K_2CO_3$  stood out presenting a maximum uptake capacity of 116 mg/g given by Langmuir model, while the commercial carbon presented an uptake capacity of 78,2 mg/g.

Adsorption tests were also carried out with a real landfill leachate sample, and the DSD- $K_2CO_3$  showed the same uptake capacity than in the synthetic leachate (humic acid solution). However, the performance of DS- $K_2CO_3$  and BDH carbons were worst, being affected by the matrix of the real sample.

In conclusion, this work demonstrated that the valorization of sewage sludges into high performance adsorbents to treat landfill leachates is possible.

**Keywords:** Activated carbon, Adsorption, Humic acids, Landfill leachate, Wastewater treatment sludge



# Índice

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução .....   | 1  |
| 1.1 Enquadramento do problema.....  | 1  |
| 1.2 Lamas de ETAR .....   | 2  |
| 1.3 Lixiviados de aterros sanitários .....  | 3  |
| 1.4 Processos convencionais de tratamento de lixiviados de aterro .....                                       | 6  |
| 1.5 Adsorção .....  | 10 |
| 1.6 Valorização de resíduos provenientes de processos de tratamento de águas<br>residuais/Lamas de ETAR ..... | 12 |
| 1.7 Carvão Ativado: Preparação por Carbonização/Pirólise e Ativação .....                                     | 13 |
| 1.7.1 Ativação Física .....   | 15 |
| 1.7.2 Ativação Química .....  | 15 |
| 1.7.3 Carvões ativados derivados de resíduos .....  | 16 |
| 1.7.4 Remoção de ácidos húmicos utilizando carvões ativados e outros adsorventes ...                          | 16 |
| 1.8 Inovação do Trabalho e Objetivos.....   | 19 |
| 2. Materiais e Métodos .....  | 21 |
| 2.1 Precursores – Lamas de ETAR.....  | 21 |
| 2.2 Carvão Ativado comercial (BDH) .....  | 22 |
| 2.3 Ácidos Húmicos.....   | 22 |
| 2.4 Lixiviado de aterro .....   | 23 |
| 2.5 Carbonização/ ativação dos precursores .....  | 24 |
| 2.5.1 Ativação Física (Térmica).....  | 24 |
| 2.5.2 Ativação química .....  | 25 |
| 2.5.3 Lavagem dos carvões ativados .....  | 26 |
| 2.6 Caracterização dos precursores e carvões ativados .....   | 28 |
| 2.6.1 Teor de Cinzas .....  | 28 |
| 2.6.2 Análise Elementar .....   | 28 |
| 2.6.3 Conteúdo Mineral .....  | 28 |
| 2.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....  | 29 |
| 2.6.5 Caracterização textural.....  | 29 |
| 2.6.6 Determinação de pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).....                             | 29 |
| 2.7 Ensaio de adsorção com solução sintética de ácidos húmicos (AH) .....                                     | 30 |
| 2.7.1 Reta de quantificação da solução de ácidos húmicos .....  | 31 |
| 2.7.2 Estudo do efeito da massa de carvão .....   | 31 |
| 2.7.3 Estudo do efeito do pH do meio .....  | 31 |
| 2.7.4 Ensaio preliminares aos carvões desenvolvidos.....  | 32 |
| 2.7.5 Estudo do tempo de equilíbrio - Cinética de adsorção .....  | 32 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.7.6 | Estudo da variação de concentração inicial de ácidos húmicos – Isotérmicas de adsorção..... | 33 |
| 2.7.7 | Aplicação dos carvões ao lixiviado de aterro .....  | 34 |
| 3.    | Resultados e Discussão.....   | 37 |
| 3.1   | Lamas .....   | 37 |
| 3.1.1 | Rendimento de material na desmineralização das lamas.....                                   | 37 |
| 3.1.2 | Análise Elementar e teor de cinzas.....   | 37 |
| 3.1.3 | Conteúdo Mineral .....  | 38 |
| 3.1.4 | Análise Termogravimétrica (TGA).....  | 39 |
| 3.2   | Lixiviado de aterro: análise físico-química .....   | 40 |
| 3.3   | Carvão comercial e carvões produzidos .....   | 42 |
| 3.3.1 | Rendimentos dos carvões produzidos .....  | 42 |
| 3.3.2 | Análise Elementar e teor de cinzas.....   | 42 |
| 3.3.3 | Caracterização Textural – isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K...              | 44 |
| 3.3.4 | Análise Termogravimétrica (TGA).....  | 48 |
| 3.3.5 | Determinação do pH no ponto de carga zero (pHpzc).....                                      | 50 |
| 3.4   | Ensaio de adsorção utilizando a solução sintética de ácidos húmicos.....                    | 52 |
| 3.4.1 | Reta de quantificação da solução de ácidos húmicos .....                                    | 52 |
| 3.4.2 | Estudo do efeito da massa de carvão .....   | 52 |
| 3.4.3 | Estudo do efeito do pH.....   | 54 |
| 3.4.4 | Ensaio preliminares aos carvões produzidos .....  | 55 |
| 3.4.5 | Cinéticas de adsorção dos carvões selecionados nos ensaios preliminares .....               | 57 |
| 3.4.6 | Isotérmicas de adsorção dos carvões selecionados nos ensaios preliminares.....              | 60 |
| 3.4.7 | Aplicação dos carvões ao lixiviado de aterro sanitário .....                                | 61 |
| 4.    | Conclusões.....   | 65 |
| 5.    | Sugestões de Trabalho Futuro.....   | 67 |
| 6.    | Referências Bibliográficas.....   | 69 |



## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 - Estrutura molecular dos ácidos húmicos (em cima) e fúlvicos (em baixo) [23].....   | 5  |
| Figura 1.2 - Ilustração do processo de adsorção e dessorção [31]. .....   | 11 |
| Figura 1.3 - Representação da estrutura do carvão ativado [43].....   | 14 |
| Figura 1.4 - Principais aplicações estudadas para o carvão ativado entre 1995 e 2016 [14]. ...  | 14 |
| Figura 2.1 – Amostra das lamas de ETAR (DS) usadas no presente trabalho. ....   | 21 |
| Figura 2.2 – Fases de aquecimento (esquerda) e arrefecimento (direita) das lamas de ETAR durante o processo de desmineralização. ....   | 22 |
| Figura 2.3 - Carvão ativado comercial (BDH) utilizado no presente trabalho.....   | 22 |
| Figura 2.4 - Lixiviado de aterro sanitário.....   | 23 |
| Figura 2.5 - Montagem experimental do forno tubular para a produção dos carvões ativados (a – garrafa de CO <sub>2</sub> , b – rotâmetro para a alimentação de CO <sub>2</sub> , c – garrafa de N <sub>2</sub> , d – rotâmetro para a alimentação de N <sub>2</sub> , 1 – reator tubular de quartzo, 2 – entrada do reator, 3 – saída do reator, 4 – forno, 5 – controlador de temperatura, 6 – sonda de temperatura, 7 – frascos lavadores)..... | 25 |
| Figura 2.6 - Lavagem dos carvões com recurso a filtração. ....  | 26 |
| Figura 2.7 – Lavagem a quente e arrefecimento dos carvões desenvolvidos.....  | 27 |
| Figura 2.8 – Amostra de lixiviado de aterro sanitário antes e depois da diluição (1:32). ....   | 35 |
| Figura 3.1 - Lamas de ETAR desmineralizadas (DSD). ....   | 37 |
| Figura 3.2 - Análise termogravimétrica das lamas DS e DSD. ....   | 40 |
| Figura 3.3 Carvão DS-KOH após ativação. ....  | 44 |
| Figura 3.4 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto do DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e DS-KOH.....  | 45 |
| Figura 3.5 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e DSD-KOH.....   | 46 |
| Figura 3.6 - Isotérmica de adsorção-dessorção de azoto do carvão comercial BDH.....   | 46 |
| Figura 3.7 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....  | 47 |
| Figura 3.8 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões DSD-KOH e DS-KOH.....   | 47 |
| Figura 3.9 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões DS-CO <sub>2</sub> e DSD-CO <sub>2</sub> . ....   | 48 |
| Figura 3.10 - Curvas termogravimétricas dos carvões DS-CO <sub>2</sub> e DSD-CO <sub>2</sub> . ....   | 48 |
| Figura 3.11 - Curvas termogravimétricas dos carvões DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . ....   | 49 |
| Figura 3.12 - Curvas termogravimétricas dos carvões DS-KOH e DSD-KOH. ....  | 49 |
| Figura 3.13 - Curva termogravimétrica do carvão BDH. ....   | 50 |
| Figura 3.14 - pH <sub>pzc</sub> do carvão BDH. ....   | 51 |
| Figura 3.15 - pH <sub>pzc</sub> dos carvões desenvolvidos. ....   | 51 |
| Figura 3.16 - Reta de calibração de AH a pH 9. ....   | 52 |
| Figura 3.17 - Reta de calibração de AH a pH 4. ....   | 52 |
| Figura 3.18 - Variação da capacidade de adsorção dos AH em função de diferentes massas de carvão BDH. ....  | 53 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.19 - Variação da eficiência de remoção dos AH em função de diferentes massas de carvão BDH. ....   | 53 |
| Figura 3.20 - Variação da capacidade de adsorção dos AH em função de diferentes valores de pH iniciais do meio para o carvão BDH. ....  | 54 |
| Figura 3.21 - Variação da eficiência remoção dos AH em função de diferentes valores de pH iniciais do meio para o carvão BDH. ....  | 54 |
| Figura 3.22 - Espectro da solução de AH (50 mg/L), a pH 6. ....   | 55 |
| Figura 3.23 – Comparação da capacidade adsorção de AH dos carvões produzidos com o carvão comercial. ....   | 56 |
| Figura 3.24 - Comparação da eficiência de remoção de AH com os carvões produzidos com o carvão comercial. ....  | 56 |
| Figura 3.25 - Curva cinética de adsorção de AH com os carvões DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e BDH. ....  | 57 |
| Figura 3.26 - Variação da eficiência de remoção de AH em função do tempo de contacto, relativamente aos carvões DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e BDH. ....                | 58 |
| Figura 3.27 - Modelo cinético de pseudo 2ª ordem não linear ajustado aos dados experimentais dos carvões selecionados. ....   | 60 |
| Figura 3.28 Isotérmicas de adsorção dos ácidos húmicos para os carvões selecionados. BDH e DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – modelo de lagmuir; DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - modelo de Freundlich. .... | 61 |
| Figura 3.29 - Variação da capacidade de adsorção no lixiviado de aterro e no lixiviado sintético (solução de ácidos húmicos) com os carvões selecionados nos ensaios preliminares. ....                           | 62 |
| Figura 3.30 - Variação da eficiência de remoção de ácidos húmicos no lixiviado de aterro e no lixiviado sintético (solução de ácidos húmicos) com os carvões selecionados nos ensaios preliminares. ....          | 62 |

## Índice de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1.1 Características dos lixiviados de aterros sanitários, de acordo com a sua idade [11].  | 4  |
| Tabela 1.2 Vantagens e desvantagens dos principais métodos biológicos utilizados para tratar lixiviados de aterros [27].                            | 7  |
| Tabela 1.3 Vantagens e desvantagens dos principais métodos físico-químicos destinados ao tratamento de lixiviados de aterros [27].                  | 9  |
| Tabela 1.4 Vantagens e desvantagens das tecnologias emergentes [27].  | 10 |
| Tabela 1.5 Carvão ativado derivado de biomassa e de lamas de ETAR para remoção de ácidos húmicos/matéria orgânica e cor.                            | 18 |
| Tabela 1.6 Remoção de ácidos húmicos com diversos adsorventes.  | 19 |
| Tabela 2.1 Principais propriedades dos ácidos húmicos [24,73,74].   | 23 |
| Tabela 2.2 Resumo das amostras de carvão produzidas e condições de preparação.  | 27 |
| Tabela 3.1 Resultados da análise elementar e teor de cinzas (em % m/m) das amostras de lamas DS e DSD.  | 37 |
| Tabela 3.2 Análise mineral das amostras de lamas DS e DSD ( $\bar{X} \pm \sigma$ ; n=2, g/kg bh).   | 39 |
| Tabela 3.3 Parâmetros de caracterização do lixiviado de aterro.   | 41 |
| Tabela 3.4 Rendimento mássico dos carvões desenvolvidos.  | 42 |
| Tabela 3.5 Análise elementar e teor de cinzas (em % m/m) das amostras de carvão.  | 43 |
| Tabela 3.6 Parâmetros texturais dos carvões produzidos no presente trabalho e do carvão comercial.  | 44 |
| Tabela 3.7 Valores de pHPZC dos carvões produzidos no presente trabalho e do carvão comercial.  | 51 |
| Tabela 3.8 Coeficientes de correlação e parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. | 59 |
| Tabela 3.9 Coeficientes de correlação e parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich.  | 60 |



## Lista de Abreviaturas, Símbolos, Siglas e Acrônimos

Abs - Absorvância

AF – Ácidos fúlvicos

AGV – Ácidos gordos voláteis

AH – Ácidos húmicos

Al – Alumínio

As – Arsénio

B – Boro

Ba – Bário

BDH – Carvão ativado comercial

B.E.T – Brunauer – Emmett – Teller

bh – Base húmida

bs – Base seca

C – Carbono

C<sub>0</sub> – Concentração inicial de AH (mg/L)

C<sub>t</sub> – Concentração de AH no tempo t (mg/L)

C<sub>e</sub> – Concentração de AH em solução no equilíbrio (mg/L)

Ca – Cálcio

Ca<sup>2+</sup> – Ião cálcio

CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O – Hidrogenofosfato de cálcio

CaI – Óxido de cálcio

CBO<sub>5</sub> – Carência bioquímica de oxigénio

Cd – Cádmio

CF – Carbono fixo

CH<sub>4</sub> – Metano

Char – Carbonizado

Cl<sup>-</sup> – Ião cloreto

Co – Cobalto

CO – Monóxido de Carbono

CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono

COT – Carbono Orgânico Total

CQO – Carência Química de Oxigénio

Cr – Crómio

Cu – Cobre

DS – Lamas “natura”

DSD – Lamas desmineralizadas

DS-CO<sub>2</sub> – Carvão ativado fisicamente com CO<sub>2</sub> derivado de lamas “natura”

DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carvão ativado quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> derivado de lamas “natura”

DS-KOH – Carvão ativado quimicamente com KOH derivado de lamas “natura”

DSD-CO<sub>2</sub> – Carvão ativado fisicamente com CO<sub>2</sub> derivado de lamas desmineralizadas

DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carvão ativado quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> derivado de lamas desmineralizadas

DSD-KOH – Carvão ativado quimicamente com KOH derivado de lamas desmineralizadas

ETAR – Estações de Tratamento de Águas Residuais

ETARI – Estações de Tratamento de Águas Residuais e Industriais

EUA – Estados Unidos da América

Fe – Ferro

Fe<sup>2+</sup> – Ião ferro

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Magnetita

H – Hidrogénio

H<sup>+</sup> – Ião hidrogénio

H<sub>2</sub> – Hidrogénio molecular

H – Humidade

HCl – Ácido Clorídrico

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – Ião Bicarbonato

HF – Ácido fluorídrico

Hg – Mercúrio

HNO<sub>3</sub> – Ácido nítrico

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – Ácido fosfórico

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrogénio

ICP-AES – Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* na terminologia inglesa)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* na terminologia inglesa)

k<sub>1</sub> – Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (h<sup>-1</sup>)

k<sub>2</sub> - Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.h))

K<sub>L</sub> – Constante de Langmuir (L/mg)

K<sub>F</sub> – Constante de Freundlich (mg<sup>1-1/n</sup> L<sup>1/n</sup>g<sup>-1</sup>)

K – Potássio

K<sup>+</sup> – Ião potássio

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carbonato de potássio

KOH – Hidróxido de potássio

m – Massa de adsorvente (g)

Mg – Magnésio

Mg<sup>2+</sup> – Ião magnésio

MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O – Cloreto de magnésio

MgO – Óxido de magnésio

MgSO<sub>4</sub> – Sulfato de magnésio

Mn – Manganês

Mn<sup>2+</sup> – Ião manganês

Mo - Molibdénio  
 MV – Matéria volátil  
 n – Parâmetro de intensidade de adsorção  
 N – Azoto  
 Na – Sódio  
 Na<sup>+</sup> – Ião sódio  
 NaCl – Cloreto de Sódio  
 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O – Hidrogenofosfato de sódio  
 NH<sub>3</sub> – Amoníaco  
 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – Ião amónio  
 Ni – Níquel  
 N-NH<sub>3</sub> – Azoto amoniacal  
 NaOH – Hidróxido de sódio  
 NTK – Azoto Kjeldahl  
 O – Oxigénio  
 O<sub>3</sub> – Ozono  
 OH\* – Radical livre hidroxilo  
 P - Fósforo  
 p/p<sub>0</sub> – Pressão relativa  
 Pb – Chumbo  
 pH – Potencial de hidrogénio  
 pH<sub>pzc</sub> – pH no ponto de carga zero  
 q<sub>t</sub> – Quantidade de AH adsorvida no tempo t (mg/g)  
 q<sub>e</sub> – Massa de AH adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g)  
 q<sub>max</sub> – Capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)  
 S – Enxofre  
 S<sub>BET</sub> - Área específica aparente  
 Si - Silício  
 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – Ião sulfato  
 SS – Sólidos suspensos  
 t – Tempo (h)  
 TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* na terminologia inglesa)  
 UV-Vis – Ultravioleta-Vísivel  
 V – Volume de solução (L)  
 V<sub>Total</sub> - Volume total de poros  
 V<sub>micro</sub> - Volume microporoso  
 V<sub>meso</sub> - Volume mesoporoso  
 Zn – Zinco  
 ZnCl<sub>2</sub> – Cloreto de zinco

# 1. Introdução

## 1.1 Enquadramento do problema

Todos os anos são gerados resíduos e subprodutos em estações de tratamento de águas residuais (ETARs), sendo que o aumento da quantidade de lamas de ETARs é considerado um problema a nível global, no contexto do crescimento da população e das taxas de atendimento em saneamento de águas residuais [1]. Só os Estados Unidos da América (EUA) apresentam uma produção média anual de 17,8 milhões de toneladas (base seca) de lamas de ETAR; a China, por sua vez, produziu cerca de 11,8 milhões de toneladas (base seca) de lamas em 2019. A União Europeia gera anualmente, em média, cerca de 9 milhões de toneladas (base seca) de lamas de ETARs [2,3], e Portugal, por sua vez, produz cerca de 600 000 toneladas de lamas por ano, em base húmida (não foram encontrados valores em base seca) [4]. Estes valores demonstram a elevada produção mundial deste tipo de resíduo/subproduto, realçando a problemática do seu destino, tratamento e/ou valorização.

As lamas de ETARs são definidas como substâncias residuais e semissólidas, sendo consideradas como resíduos sólidos e/ou subprodutos do processo de tratamento de águas residuais [5,6], e podem ser classificadas em vários tipos: primárias, secundárias/biológicas, terciárias e químicas, sendo que a principal diferença entre elas está na etapa de tratamento que as origina e no teor de matéria orgânica e inorgânica que contêm na sua composição [1]. As lamas de ETARs são encaminhadas maioritariamente para quatro destinos: deposição em aterros sanitários, valorização agrícola/compostagem, construção e incineração [7]. Na Europa, em média, cerca de 50% do total de lamas geradas são encaminhadas para valorização agrícola e uma fração significativa é ainda depositada em aterros e incinerada, apesar destas percentagens variarem muito de país para país [3]. No caso de Portugal, a informação disponibilizada é escassa e pouco clara, mas indica que grande parte das lamas geradas são valorizadas. Contudo, cerca de 75 000 toneladas destas lamas têm ainda como destino o aterro ou a incineração [4]. A deposição em aterro e a incineração das lamas de ETARs não são reconhecidos como métodos sustentáveis, devido ao impacto ambiental associado, bem como ao desperdício do conteúdo material das lamas [8]. Cada vez mais se tem vindo a apostar na valorização das lamas, seja na preparação de adsorventes, bio-floculantes, incorporação em materiais de construção, compostagem e valorização energética [9].

Por outro lado, nos aterros sanitários forma-se um líquido negro ou acastanhado, com mau odor, denominado por lixiviado [10]. A complexidade dos lixiviados de aterro e do seu tratamento encontra-se associada à sua composição: matéria orgânica dissolvida de natureza refratária, macro componentes inorgânicos, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos. A matéria orgânica dissolvida abrange uma vasta gama de espécies, desde os ácidos gordos voláteis até aos compostos refratários que incluem substâncias húmicas e fúlvicas [11]. Se este efluente dos aterros não for tratado de forma adequada e a sua deposição não for feita de forma segura, pode constituir uma fonte de contaminação dos solos e das águas superficiais e subterrâneas [12]. Para o tratamento dos lixiviados de aterros existem tecnologias que podem ser classificadas em três categorias: métodos biológicos, métodos físico-químicos e métodos avançados [13]. Dentro dos métodos físico-químicos utiliza-se a tecnologia do carvão ativado, recorrendo-se ao processo de adsorção. A adsorção tem vindo a ganhar



um papel bastante importante na separação, purificação e desintoxicação à escala industrial. É utilizada para purificar, decolorir, desodorizar, separar e concentrar, de modo a remover-se e/ou recuperar-se componentes nocivos de soluções líquidas e misturas de gases. A adsorção por carvão ativado é muitas vezes utilizada no tratamento de águas residuais na fase final do processo, a seguir ao tratamento terciário, como método de afinação. Apresenta como vantagens ser um processo de operação fácil, simplicidade de *design*, elevada eficiência, tecnologicamente simples e economicamente viável [5].

Os carvões ativados disponibilizados comercialmente são utilizados para se reduzir, de forma bastante eficiente, a carga orgânica em efluentes altamente poluídos, devido à sua elevada área superficial, textura porosa e superfície química. Contudo, estes adsorventes apresentam elevado custo associado à sua produção, baixa seletividade e reduzida capacidade de regeneração. No entanto, vários estudos têm vindo a demonstrar a eficácia de adsorventes não convencionais, desenvolvidos a partir de resíduos/subprodutos, uma vez que este tipo de precursores se encontra disponível em elevadas quantidades e apresentam baixo custo [14]. Contudo, é de referir que o desempenho dos carvões ativados, derivados de resíduos/subprodutos, depende do precursor utilizado, das condições de preparação do carvão e da aplicação final [5].

De acordo com o enquadramento feito, a presente dissertação visa desenvolver adsorventes de carbono (carvões ativados) derivados de lamas de ETAR, e aplicá-los no tratamento de lixiviados de um aterro sanitário, recorrendo ao processo de adsorção.

## 1.2 Lamas de ETAR

As lamas de ETARs, também designadas por bio-sólidos são definidas como substâncias residuais semissólidas, obtidas como subproduto nas estações de tratamento de águas residuais domésticas (ETARs) e industriais (ETARIs) [6]. As lamas de ETARs têm, na sua constituição, uma vasta gama de substâncias orgânicas potencialmente nocivas, como por exemplo dioxinas, furanos, bifenilos policlorados, pesticidas organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, compostos fenólicos e seus ftalatos. Também têm, na sua constituição, uma parte inorgânica, onde podem estar presentes minerais e/ou sais de ferro, fósforo, cálcio, alumínio, e, principalmente nas lamas resultantes de ETARIs, metais pesados e metalóides, como zinco, crómio, mercúrio, chumbo, níquel, cádmio e cobre [15].

Conforme a etapa de tratamento, nas ETARs podem ser produzidos diferentes tipos de lamas: lamas primárias, lamas mistas, secundárias/biológicas, terciárias e químicas. As lamas primárias são produzidas durante o tratamento primário, após a obra de entrada, onde são removidos os sólidos em suspensão facilmente sedimentáveis (sólidos grosseiros). De um modo geral, a etapa do tratamento primário é realizada por sedimentação/decantação.

As lamas secundárias (ou lamas biológicas) resultam do tratamento secundário onde ocorre oxidação da matéria orgânica biodegradável dissolvida ou coloidal por meio de microrganismos (geralmente, bactérias). O tratamento secundário é assegurado por processos biológicos, mas também por processos físicos, como a decantação das lamas biológicas.

As lamas terciárias são produzidas nas etapas de tratamento avançado, complementar das etapas anteriores, nomeadamente quando a remoção de nutrientes, como o fósforo e o azoto, é imprescindível [16]. Estas lamas poderão ser biológicas ou químicas, dependendo do processo de remoção de nutrientes que se encontra instalado. As lamas biológicas resultam de processos biológico avançados de remoção de nutrientes, enquanto que as lamas químicas são normalmente obtidas sempre que é necessário proceder-se à remoção de nutrientes por coagulação-floculação, com cloreto de ferro ou sulfato de alumínio, ou quando se procede à correção do pH, por exemplo com o óxido ou hidróxido de cálcio (cal viva e cal apagada, respetivamente) [1].

Existem vários processos para tratamento/encaminhamento das lamas de ETAR, sendo os principais o espessamento, a desidratação, a filtração, a secagem, a estabilização ou condicionamento químico, combustão, gasificação, pirólise, compostagem, digestão anaeróbia, reutilização como fertilizante e incorporação em betão [15]. Como já foi referido no presente trabalho, os principais destinos das lamas de ETAR são, contudo, a deposição em aterros sanitários, compostagem/valorização agrícola e a incineração [8]. Sendo que a incineração gasta-se muita energia para a secagem das lamas.

A deposição em aterros sanitários foi, até ao passado recente, a via mais económica. Contudo, com o aumento dos custos de deposição de resíduos em aterros, este destino está a tornar-se economicamente insustentável. Sob o ponto de vista da valorização do conteúdo orgânico destes materiais, este destino final deve ser encarado como último recurso, quando as lamas apresentam características que as tornam inviáveis para vias de reciclagem/valorização.

A valorização agrícola consiste em incorporar as lamas em terrenos agrícolas ou florestais para aumentar a fertilidade dos solos, podendo ser utilizadas lamas líquidas, desidratadas, secas e co-compostas. Tendo em consideração interesse agro-económico associado à simplicidade e ao frequente baixo custo desta prática, faz com que a valorização agrícola seja bastante promovida a nível europeu. Contudo, a aplicação de lamas de ETAR, não estabilizadas química e biologicamente, pode causar danos ambientais significativos, associados à contaminação de solos, aquíferos e culturas agrícolas. Deste modo, a compostagem surge como um passo prévio de estabilização das lamas de ETAR, antes da sua aplicação nas atividades agrícolas. A compostagem garante a estabilização química e biológica das lamas de ETAR, propiciando uma aplicação mais controlada do composto na agricultura [17].

A incineração é uma operação de oxidação que ocorre a temperaturas normalmente acima de 850°C e numa atmosfera oxidante, a qual é conseguida pela presença de ar. Durante a incineração, a fração orgânica das lamas é completamente oxidada e uma quantidade considerável de energia é gerada [7]. A grande vantagem da incineração é a redução do volume das lamas para cerca de 90% do volume inicial e também a eliminação de microrganismos patogénicos. Contudo, os teores elevados de humidade nas lamas de ETAR obrigam a uma desidratação prévia à incineração.

### 1.3 Lixiviados de aterros sanitários

Os lixiviados de aterros sanitários são o resultado da percolação da água da chuva através dos resíduos, arrastando os resíduos líquidos que são gerados durante a biodegradação dos resíduos

sólidos orgânicos, bem como a água contida nos resíduos aquando da sua deposição [18]. São um dos subprodutos dos aterros sanitários, de cor negra ou acastanhada e com um odor desagradável [10]. A sua composição divide-se em quatro grupos principais: matéria orgânica dissolvida, macro componentes inorgânicos, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos [11]. No que diz respeito à matéria orgânica dissolvida incluem-se os ácidos gordos voláteis (AGV), compostos refratários como substâncias húmicas e fúlvicas, hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, alcenos, ácidos orgânicos, lípidos, álcoois, fenóis, aldeídos, cetonas e amidas; relativamente aos macro componentes inorgânicos incluem-se os iões de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), amónia ( $\text{NH}_4^+$ ), ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ); no grupo dos metais pesados e metalóides, presentes nos lixiviados de aterro, incluem-se o arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn); quanto aos compostos orgânicos xenobióticos, estes são gerados por produtos químicos, domésticos e industriais, podendo incluir hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, pesticidas e fenóis [11,19].

A composição dos lixiviados de aterro altera-se de acordo com as características dos aterros sanitários, nomeadamente o tipo de resíduo depositado no aterro, a fase de decomposição em que se encontra, a idade do aterro, as condições climáticas anuais a que o aterro se encontra sujeito, nomeadamente a precipitação e a temperatura [13]. Geralmente, as características dos lixiviados de aterro são expressas pela carência química de oxigénio (CQO), carbono orgânico total (COT), carência bioquímica de oxigénio em 5 dias ( $\text{CBO}_5$ ), razão entre  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$ , pH, sólidos suspensos (SS), azoto amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ), azoto Kjeldahl (NK), turbidez, cor, teor de metais pesados e concentração de microrganismos. Os lixiviados de aterros sanitários também podem ser classificados de acordo com a sua idade, isto é, se tiverem menos de cinco anos denominam-se por jovens, se tiverem entre cinco e dez anos são denominados por intermédios e se tiverem mais de dez anos são denominados por estáveis (Tabela 1.1) [11].

Tabela 1.1 Características dos lixiviados de aterros sanitários, de acordo com a sua idade [11].

| <b>Tipo de lixiviado</b>  | <b>Jovem</b>  | <b>Intermédio</b>   | <b>Estáveis</b> |
|---------------------------|---------------|---------------------|-----------------|
| Idade (anos)              | <5            | 5-10                | >10             |
| pH                        | <6,5          | 6,5-7,5             | >7,5            |
| CQO (mg/L)                | >10,000       | 4,000-10,000        | <4,000          |
| $\text{CBO}_5/\text{CQO}$ | 0,5-1,0       | 0,1-0,5             | <0,1            |
| Compostos Orgânicos       | 80% AGV       | 5-30% AGV e AH e AF | AH e AF         |
| Azoto amoniacal (mg/L)    | <400          | N/D                 | >400            |
| COT/CQO                   | <0,3          | 0,3-0,5             | >0,5            |
| Azoto Kjeldahl            | 0,1-0,2       | N/D                 | N/D             |
| Metais Pesados (mg/L)     | Baixo a médio | Baixo               | Baixo           |
| Biodegradabilidade        | Elevada       | Média               | Baixa           |

AGV - Ácidos Gordos Voláteis; AH- Ácidos húmicos; AF – Ácidos fúlvicos; N/D- Não Disponível

A estabilização dos aterros sanitários decorre em cinco fases. A primeira fase consiste na degradação aeróbia dos resíduos orgânicos recentemente depositados, com rápido consumo de oxigênio. A segunda fase é a de hidrólise e fermentação, em que as moléculas complexas (hidratos de carbono, lípidos e proteínas) são fragmentadas em moléculas menores e mais simples (ácidos gordos voláteis, etanol,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_4$ ), havendo uma mudança de estado aeróbio para anaeróbio. A terceira fase é anaeróbia e consiste na acetogénese, com formação de ácido acético, ácido fórmico e metanol, que são depois metabolizados, pelas bactérias metanogénicas do grupo acetofílico, em  $CH_4$  e  $CO_2$ . A quarta fase corresponde à metanogénese que é caracterizada pela produção significativa de metano pelas *archaea* metanogénicas dos grupos acetofílico e hidrogenofílico [20]. A quinta fase corresponde à estabilização, a qual constitui a etapa final da estabilização do aterro sanitário. É caracterizada pela baixa atividade microbiana, que resulta na diminuição da produção de metano. Permanece sobretudo a matéria refratária, caracterizada por uma concentração elevada de ácidos húmicos e fúlvicos [18].

Nos lixiviados de aterro de idade jovem (tabela 1.1), a maior parte do carbono orgânico presente corresponde a ácidos gordos voláteis. Nos lixiviados estáveis são os ácidos húmicos e fúlvicos que se apresentam em maior quantidade, sendo que as substâncias húmicas se destacam, representando mais de 60% da fração orgânica no lixiviado. As substâncias húmicas englobam três frações, sendo estas os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. Os ácidos húmicos e fúlvicos são, no entanto, os que atingem concentrações mais elevadas em lixiviados de aterros sanitários. São macromoléculas estruturalmente heterogêneas, de natureza ácida, que conferem desde cor amarela a preta ao lixiviado [21,22]. A estrutura química dos ácidos húmicos e fúlvicos encontra-se representada na figura 1.1. Estas são as estruturas hipotéticas, pois a complexidade destas macromoléculas é muito elevada, não estando definida uma estrutura exata.

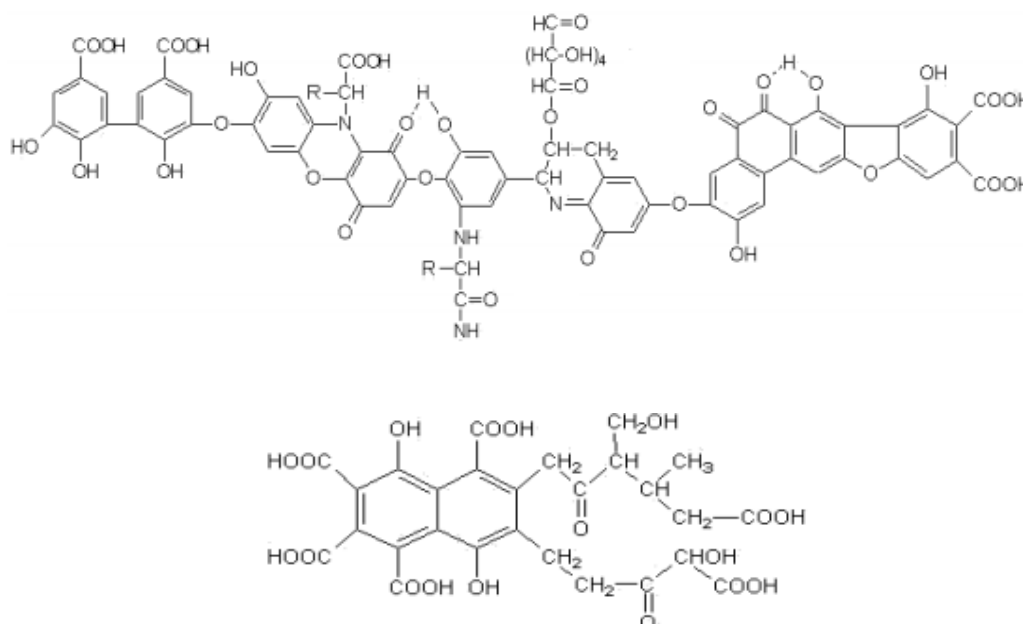


Figura 1.1 - Estrutura molecular dos ácidos húmicos (em cima) e fúlvicos (em baixo) [23].

Os ácidos húmicos são caracterizados por possuírem um peso molecular elevado (entre 2,0 e 1300 kDa) e por conterem vários grupos funcionais na sua constituição, particularmente grupos fenólicos, ácidos carboxílicos, enóis, quinonas e éteres. Podem também incluir, na sua constituição, péptidos e açúcares. São caracterizados por serem solúveis em meios alcalinos, parcialmente solúveis em água e insolúveis em meios ácidos [24]. A percentagem de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, nos ácidos húmicos, varia entre, 56,1-63,1, 7,0-8,8, 25,9-30,2 e 1,8-8,3% m/m, respetivamente [21]. As principais propriedades que caracterizam os ácidos húmicos, tal como a solubilidade, a dependência do pH, a interação com grupos hidrofóbicos e a complexação de metais, estão relacionadas com a sua anfifilicidade (isto é, possuem propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas) e com os diferentes grupos funcionais da molécula. Os ácidos húmicos são solúveis em meios alcalinos, uma vez que os grupos fenólicos e carboxílicos são desprotonados e a repulsão entre as cargas negativas destes grupos permite que as moléculas fiquem com uma configuração alongada. Com a diminuição do pH, os grupos funcionais ficam protonados e os efeitos de repulsão são minimizados e, consequentemente, a molécula adquire uma forma espiralada e uma estrutura compacta. Para valores baixos de pH, as partes hidrofóbicas da molécula encontram-se no interior da estrutura e as partes hidrofílicas estão em contacto com o meio aquoso, formando uma estrutura micelar, ocorrendo, eventualmente, a agregação das várias moléculas, o que promove a sua precipitação.

Os ácidos húmicos são parcialmente solúveis em água, uma vez que são polieletrólitos fracos, podendo estar presentes na água como moléculas dissolvidas e na forma dissociada. A sua dissolução em água é complexa, uma vez que são constituídos por uma mistura de componentes e apenas alguns são solúveis em água. Os ácidos húmicos também têm a capacidade de se ligar a metais formando complexos, sendo que os iões metálicos em solução adquirem o mesmo papel que os iões  $H^+$  a baixo pH: neutralizam as cargas negativas dos grupos fenólicos e carboxílicos, formando-se pseudo-micelas. Esta interação entre as moléculas de ácidos húmicos e os catiões metálicos é inteiramente eletrostática e depende da concentração e peso molecular do metal, bem como da concentração de ácidos húmicos [24]. Esta capacidade dos ácidos húmicos interagirem com metais, formando complexos estáveis, tem levado a um aumento recente do número de estudos de remoção de metais a partir de solos e água utilizando-se ácidos húmicos [24].

De referir ainda que os ácidos húmicos encontram diversas aplicações na agricultura, indústria, ambiente e biomedicina [25].

## 1.4 Processos convencionais de tratamento de lixiviados de aterro

Os tratamentos convencionais dos lixiviados de aterro podem ser agrupados em métodos biológicos, métodos físico-químicos e métodos avançados. Dentro dos métodos biológicos, os principais são semelhantes aos tipicamente aplicados na ETARs, tendo como principal objetivo a conversão da matéria orgânica dos lixiviados em  $CO_2$  e lamas biológicas, em condições aeróbias, e  $CO_2$  e  $CH_4$ , em condições anaeróbias, por ação de microrganismos, mas também pretendem a remoção de azoto e fósforo [13,26]. Como referido, os processos biológicos podem ocorrer em condições

aeróbias ou anaeróbias e podem ser sistemas de biomassa suspensa e/ou fixa, sendo normalmente utilizados em lixiviados jovens com CBO<sub>5</sub>/CQO superior a 0,5 [18,27].

Os tratamentos aeróbios permitem diminuir parcialmente os compostos orgânicos biodegradáveis e a nitrificação do azoto amoniacal. Incluem processos apoiados em biomassa de crescimento suspenso (lagoas arejadas, lamas ativadas e reatores descontínuos sequenciais) e processos de biomassa fixa (reatores de leito móvel com biofilme ou biofiltros).

Os tratamentos anaeróbios geram menos sólidos (lamas) do que os aeróbios e permitem a produção de metano que pode depois ser usado como fonte energética [26].

Na tabela 1.2 estão representadas algumas vantagens e desvantagens dos principais métodos biológicos referidos anteriormente.

Tabela 1.2 Vantagens e desvantagens dos principais métodos biológicos utilizados para tratar lixiviados de aterros [27].

| Processo                              | Vantagens   | Desvantagens  |
|---------------------------------------|---|---|
| Tratamento aeróbio por Lamas Ativadas | - Eficiências de remoção de CBO <sub>5</sub> e CQO entre 90% e 99%<br>- Eficiência de remoção de metais pesados entre 80% e 99%   | - Elevados custos<br>- Toxicidade da amónia para os microrganismos<br>- Problemas ambientais com aerossóis    |
| Outros tratamentos aeróbios           | - 90% de redução de CQO e azoto amoniacal   | - Nem sempre se alcançam bons resultados, mesmo com longos tempos de retenção hidráulica<br>- Elevados custos |
| Tratamento Anaeróbio                  | - Custo inferior aos tratamentos aeróbios<br>- Baixa produção de lamas<br>- Capacidade de receber elevadas concentrações de compostos orgânicos<br>- Utilização do biogás produzido | - Toxicidade da amónia para microrganismos anaeróbios<br>- Baixa eficiência de remoção de compostos orgânicos |

Relativamente aos métodos físico-químicos, estes compreendem cinco processos principais:

a) Coagulação/Floculação – Este processo baseia-se na remoção de compostos orgânicos biodegradáveis e não biodegradáveis, assim como de metais pesados dos lixiviados de aterros sanitários, através da adição de um coagulante-floculante. Normalmente, os coagulantes utilizados são sulfato de alumínio, sulfato de ferro (II), cloreto de ferro e sulfato de ferro (III). A adição do coagulante ao lixiviado perturba a estabilidade das partículas coloidais em suspensão, levando à sua aglomeração. Criam-se flocos que, devido à sua densidade, são removidos por decantação [13,28].

b) Oxidação Química Avançada – Baseadas em reações de oxidação-redução, tendo por objetivo a degradação das moléculas orgânicas e inorgânicas em subprodutos de menor peso molecular e com menor toxicidade. Os agentes oxidantes mais utilizados são o ozono (O<sub>3</sub>) e o peróxido de hidrogénio

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Tem também como objetivo a melhoria da biodegradabilidade de poluentes orgânicos recalcitrantes, até se atingir um valor que se adeque, de forma económica, ao tratamento biológico [26]. Dentro destes Processos de Oxidação Química Avançada encontram-se as tecnologias que permitem a formação do radical livre OH\* que tem um elevado potencial de oxidação, nomeadamente o processo de Fenton, processos fotocatalíticos, eletroquímicos, entre outros [20,26,27].

c) Adsorção – Trata-se de um método utilizado também no tratamento de águas residuais e que consiste no transporte de contaminantes situados em meios aquosos para uma superfície sólida. Quando o líquido entra em contacto com a superfície sólida, que é altamente porosa, os contaminantes que se encontram ligados à superfície líquida, através de forças intermoleculares, ficam retidos na superfície sólida. Essa retenção pode ocorrer através de processo diversos. O material mais utilizado neste processo é o carvão ativado, o qual é caracterizado por ter uma elevada área superficial, porosidade e volume, sendo o material mais utilizado neste processo. Diferentes carvões ativados conseguem remover cor, odor, compostos orgânicos (biodegradáveis e não-biodegradáveis) e metais pesados dos lixiviados de aterros sanitários [13,26].

d) Evaporação – Consiste no aumento da entalpia do lixiviado, por aquecimento, para se promover a evaporação da água presente no lixiviado. O resíduo sólido remanescente pode, então, ser removido e depositado no aterro sanitário. Tem como objetivo a redução de volume do lixiviado durante e no fim do seu tratamento, permitindo também a remoção de azoto amoniacal [28].

e) Precipitação Química – Relativamente aos lixiviados de aterros, este método é utilizado com o objetivo de se remover azoto amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), recorrendo-se a agentes precipitantes como o cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), óxido de magnésio (MgO), sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>), hidrogenofosfato de sódio (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e ou hidrogenofosfato de cálcio (CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) [26].

Na tabela 1.3 encontram-se as principais vantagens e desvantagens dos processos respeitantes aos métodos físico-químicos.

Tabela 1.3 Vantagens e desvantagens dos principais métodos físico-químicos destinados ao tratamento de lixiviados de aterros [27].

| Processo                    | Vantagens  | Desvantagens   |
|-----------------------------|--|--|
| Coagulação/ Floculação      | - Eficiência elevada de remoção de ácidos húmicos, metais pesados, sólidos suspensos e matéria orgânica  | - Requer elevadas quantidades de agentes coagulantes;<br>- Custos associados aos reagentes<br>- Produção de lamas químicas |
| Oxidação Química Avançada   | - Remoção parcial do material orgânico recalcitrante e compostos refratários   | - Custos elevados com o processo, por exemplo, energia<br>- Complexidade de operação                                       |
| Adsorção com carvão ativado | - Remoção de cor, odor, CQO, fenóis, azoto amoniacal e algumas toxinas<br>- Estabilização e proteção do processo contra cargas elevadas de CBO e toxinas orgânicas<br>- Custos de instalação baixos<br>- Operação e manutenção fácil | - Custos operacionais elevados com a substituição do carvão ou regeneração   |
| Evaporação                  | - Redução do volume de lixiviado até 95%<br>- Eliminação de azoto amoniacal  | - Emissão de gases poluentes<br>- Elevado custo energético   |
| Precipitação Química        | - Simplicidade<br>- Eficiência de remoção de ácidos húmicos, metais pesados, sólidos suspensos e matéria orgânica  | - Produção de lamas químicas<br>- Elevado consumo de reagentes   |

Considera-se como métodos avançados de tratamento de lixiviados os processos com membranas, nomeadamente:

a) Ultrafiltração – Consiste na eliminação de macromoléculas, matéria coloidal e partículas finas, pois as membranas apresentam tamanho de poros entre 0,005–0,02  $\mu\text{m}$ , e as pressões aplicadas estão na ordem de 70–700 kPa. Permite remover quase 100% dos sólidos suspensos [20,27].

b) Nanofiltração – As membranas apresentam tamanho de poros entre 0,001–0,005  $\mu\text{m}$  e, consequentemente, a pressão a aplicar tem de ser superior a 500–1000 kPa. Permite, também, a remoção de iões, devido às diferenças de pressão osmótica [20,27].

c) Osmose Reversa – Neste caso, a água flui de um meio menos concentrado para outro mais concentrado através de uma membrana semipermeável, aplicando-se uma pressão superior à pressão osmótica natural. As membranas apresentam tamanhos de poros que variam entre 0,0001–0,001  $\mu\text{m}$  e envolve pressões na ordem de 1000–10000 kPa. Permite remover praticamente toda a matéria orgânica e iões [20,27].



d) Biorreator de membranas – Integra o tratamento biológico com a separação e recirculação das lamas numa única etapa [26,29].

Na tabela 1.4 encontram-se as vantagens e desvantagens de cada tecnologia emergente referida.

Tabela 1.4 Vantagens e desvantagens das tecnologias emergentes [27].

| Processo                | Vantagens  | Desvantagens   |
|-------------------------|--|--|
| Ultrafiltração          | - Remoção de 50% da matéria orgânica   | - Baixa eficiência de remoção de CQO                                 |
| Nanofiltração           | - Eficiência de remoção de CQO entre 60% a 80%                                 | - Para lixiviados com elevadas concentrações de cálcio               |
|                         | - Remoção de cerca de 50% de azoto amoniacal                                   | juntamente com elevados níveis de matéria orgânica,                  |
|                         | - Remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos semelhante à osmose reversa | pode ocorrer <i>fouling</i> nas membranas,                           |
|                         |  | - Elevados custos operacionais                                       |
| Osmose Reversa          | - Eficiência de remoção de todos os poluentes entre 98% a 99%                  | - Custos energéticos elevados devido às elevadas pressões envolvidas |
| Biorreator de membranas | - A remoção de CBO alcança os 99%  | - Elevados custos de investimento                                    |
|                         | - A remoção de CQO varia entre 70% a 96%                                       | - Operação complexa  |

## 1.5 Adsorção

A adsorção é um processo de separação onde as substâncias de um fluído, líquido ou gás, se ligam às superfícies interiores e exteriores de um material sólido [30]. A sua definição geral descreve-a como o enriquecimento de espécies químicas presentes num fluído na superfície de um líquido ou sólido. O material sólido que proporciona a superfície para este processo denomina-se por adsorvente e as espécies que são adsorvidas denominam-se por adsorbato (figura 1.2). Ao alterar-se as variáveis da fase líquida, como por exemplo o pH, a concentração de adsorbato e a temperatura, as espécies adsorvidas podem desimpedir a superfície e retornar à fase líquida. Este processo chama-se dessorção [31].

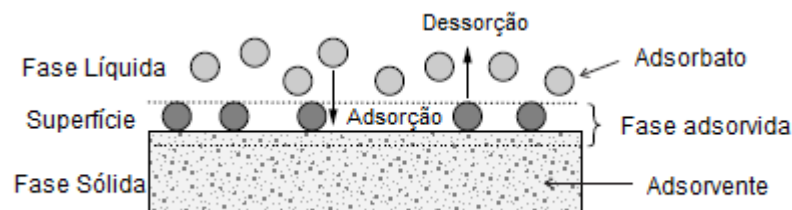


Figura 1.2 - Ilustração do processo de adsorção e dessorção [31].

A adsorção pode ser subdividida em dois tipos: física e química [32]. A adsorção física é impulsionada por forças intermoleculares, caracterizadas por serem inespecíficas e fracas, sendo também designadas por forças de van der Waals (por exemplo, forças de dispersão de London, interações dipolo-dipolo, interações  $\pi$ - $\pi$ ). São exemplos destas interações as atrações eletrostáticas entre as moléculas na superfície do adsorvente e adsorbato e também ligações de hidrogénio [33,34]. A adsorção física é pouco específica relativamente aos adsorbatos, sensível à temperatura (é um processo exotérmico), rápida e envolve entalpias de adsorção relativamente baixas (20–40 kJ/mol) [35]. Este tipo de adsorção envolve a formação de múltiplas camadas de adsorbato na superfície do adsorvente (multicamada) [33].

A adsorção química ocorre quando a atração entre o adsorvente e o adsorbato envolve a formação de ligações covalentes ou iónicas. Este tipo de adsorção é irreversível e altamente específica, as entalpias de adsorção são elevadas (80–240 kJ/mol). Caracteriza-se pela formação de uma única camada de moléculas na superfície do adsorvente (monocamada) [33,35].

Os dois tipos de adsorção dependem diretamente da área superficial do adsorvente porque a adsorção é um fenómeno de superfície. A área superficial de um adsorvente corresponde essencialmente à área de superfície interna, ou seja, à porosidade do material. De acordo com a IUPAC [36], os poros que compõem a superfície interna de um adsorvente podem ser classificados de acordo com a sua abertura:

- Macroporos – abertura do poro superior a 50 nm;
- Mesoporos – abertura do poro entre 2 nm a 50 nm;
- Macroporos – abertura do poro inferior a 2 nm;

A adsorção depende ainda de muitos outros fatores tais como as propriedades do adsorvente (área superficial e porosidade, química de superfície e conteúdo de matéria mineral), do adsorbato (polaridade, tamanho, solubilidade, hidrofobicidade) e das condições operacionais (temperatura, pH, existência de outras moléculas no meio, tempo de contacto, agitação, entre outras variáveis) [35,37].

O processo de adsorção tem vindo a ganhar um papel fundamental no tratamento para a descontaminação de águas residuais, sendo utilizado para purificar, remoção de cor, desintoxicar, desodorizar, separar e concentrar, de forma a remover e/ou recuperar diferentes espécies orgânicas ou inorgânicas de soluções líquidas e misturas de gases [5].

## 1.6 Valorização de resíduos provenientes de processos de tratamento de águas residuais/Lamas de ETAR

Existem diversas vias de valorização de lamas de ETAR, promovendo-se assim a sua reutilização, recuperação ou conversão noutros produtos (reciclagem). Como já referido, este tipo de lamas tem vindo a ser utilizado (tal qual ou modificado) como adsorventes, produção de bio-floculantes, materiais de construção, para valorização agrícola e energética.

Na valorização agrícola tira-se partido da composição rica em nutrientes que as lamas podem apresentar, nomeadamente, carbono, azoto, fósforo e potássio, que lhe conferem propriedades de fertilizante agrícola. A compostagem das lamas e aplicação do composto nos solos promove o crescimento das plantas, aumenta a retenção de humidade e de matéria orgânica no solo e também promove a redução da erosão dos mesmos. Recentemente, têm também sido apresentadas algumas estratégias de recuperação de azoto e fósforo das lamas, por precipitação, lixiviação ou métodos termoquímicos [9]. É também de referir que a valorização das lamas através de métodos biológicos, permite a recuperação do carbono na forma de ácidos gordos voláteis (AGV), polihidroxicarboxilatos (biopolímeros) e metano ( $\text{CH}_4$ ).

As lamas biológicas, sendo fundamentalmente uma agregação de microrganismos, são constituídas por polissacáridos, proteínas, entre outros componente biológicos. Estas moléculas apresentam potencial de atividade floculante e podem ser extraídas a partir das lamas através de métodos físicos (ex: centrifugação), químicos (ácidos, bases ou solventes orgânicos) ou uma combinação de ambos [9].

A valorização de lamas nos materiais de construção baseia-se no facto de algumas poderem apresentar entre 20% e 30% de matéria inorgânica constituída por óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio, os quais são elementos químicos comuns a muitas das matérias-primas utilizadas para materiais de construção [9].

A valorização energética das lamas inclui a incineração, pirólise e gasificação. A incineração é o método mais utilizado e consiste na degradação de matéria orgânica por combustão, na presença de excesso de oxigénio e a temperaturas superiores a 850 °C, gerando-se gases, cinzas e energia. Apesar da incineração permitir uma redução significativa do volume de lamas e a recuperação de energia, o conteúdo orgânico das lamas não é valorizado para novos materiais, e além disso existem riscos ambientais acrescidos devido às emissões gasosas.

Na gasificação, as lamas são convertidas em gás de síntese (hidrogénio, monóxido de carbono e metano) que pode ser posteriormente utilizado como fonte de energia ou como matéria-prima do processo de Fischer-Tropsch. A gasificação ocorre com quantidades subestequiométricas de oxigénio (combustão parcial) e a temperaturas entre 650–900 °C. No processo de pirólise as lamas são convertidas em produtos sólidos, líquidos (óleos) e gasosos a temperaturas entre os 400 – 800 °C, na ausência de oxigénio.

A pirólise permite a redução do volume das lamas, promove a sua estabilização e gera gases, líquidos (óleos) e sólidos (chars). Os gases e os líquidos apresentam elevado poder calorífico podendo ser valorizados do ponto de vista energético. Os líquidos ou óleos, dado o seu conteúdo rico em

hidrocarbonetos, podem ainda ser utilizados para se obter químicos de elevado valor. Os sólidos são essencialmente materiais carbonáceos, designado por “char” na terminologia inglesa, ou carbonizados em português, e podem ser valorizados como carvões ativados para posterior utilização em processos de adsorção [9].

## 1.7 Carvão Ativado: Preparação por Carbonização/Pirólise e Ativação

O carvão ativado é um material carbonoso, destacando-se pela sua elevada área superficial específica compreendida entre 500 e 2500 m<sup>2</sup>/g, estrutura porosa e pela sua superfície de reatividade notável. É também caracterizado por ser quimicamente inerte, termicamente estável e pela sua aplicação numa vasta gama de pH [38]. É também conhecido por ser o adsorvente mais utilizado e antigo à escala industrial [5]. As matérias-primas mais comumente utilizadas para produzir este material são madeira, carvão mineral, casca de coco, resíduos de petróleo, turfa, lignite e polímeros sintéticos [39].

Os carvões ativados apresentam uma estrutura constituída por planos grafiticos (sistemas de anéis aromáticos condensados) com uma orientação aleatória, constituindo uma estrutura desordenada e considerada amorfa. Assim, considera-se que os carvões ativados possuem uma estrutura microcristalina e o espaçamento entre os planos grafiticos forma interstícios ou poros em forma de fenda, conferindo a este adsorvente uma elevada área superficial interna e propriedades de adsorção admiráveis. Torna-se assim possível a remoção de uma larga gama de poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meios aquosos ou em fase gasosa [40,41]. Os carvões ativados têm uma estrutura física e química heterogénea que se deve à presença de microporos, mesoporos e macroporos. Já a sua estrutura química deve-se à diversidade de grupos funcionais, maioritariamente compostos por carbono e oxigénio na sua superfície [38]. Os átomos de carbono insaturados, localizados na parte mais externa dos planos grafiticos, conseguem estabelecer ligações com heteroátomos como o oxigénio e em menor quantidade hidrogénio, azoto e enxofre, formando assim diversos grupos funcionais responsáveis pela química de superfície de um carvão ativado [42]. A figura 1.3 apresenta uma possível estrutura de um carvão ativado.

A estrutura do carvão ativado possui uma elevada complexidade e depende da matéria prima usada para o produzir, do método de produção aplicado e do processo de pré-tratamento [38].

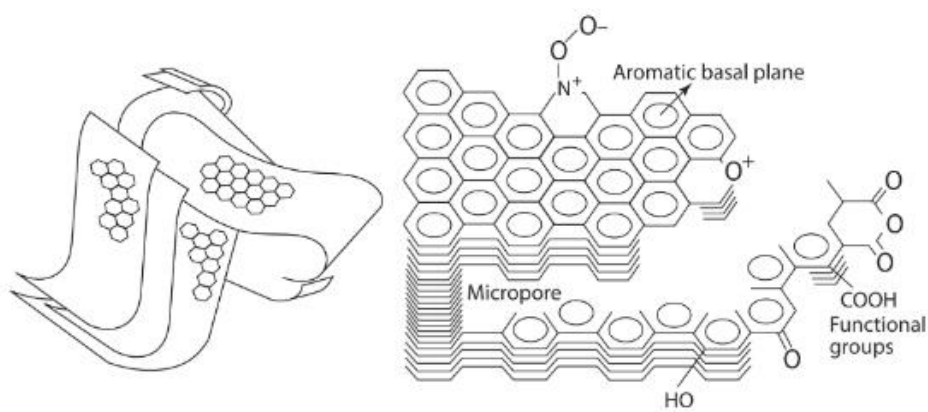


Figura 1.3 - Representação da estrutura do carvão ativado [43].

O processo de adsorção, com recurso ao carvão ativado, tem vindo a ganhar cada vez mais importância em vários contextos [5]. Tem-se investido neste processo e neste tipo de adsorvente para a remoção de ácidos húmicos, cor, matéria orgânica, metais pesados, corantes, fenóis, fósforo e fosfatos, hidrocarbonetos diversos, derivados de petróleo e fármacos, entre outros compostos e elementos químicos. A figura 1.4, mostra as principais aplicações do carvão ativado presentes na bibliografia científica entre 1995 e 2016. A maioria das aplicações tem sido associada a adsorção de metais.

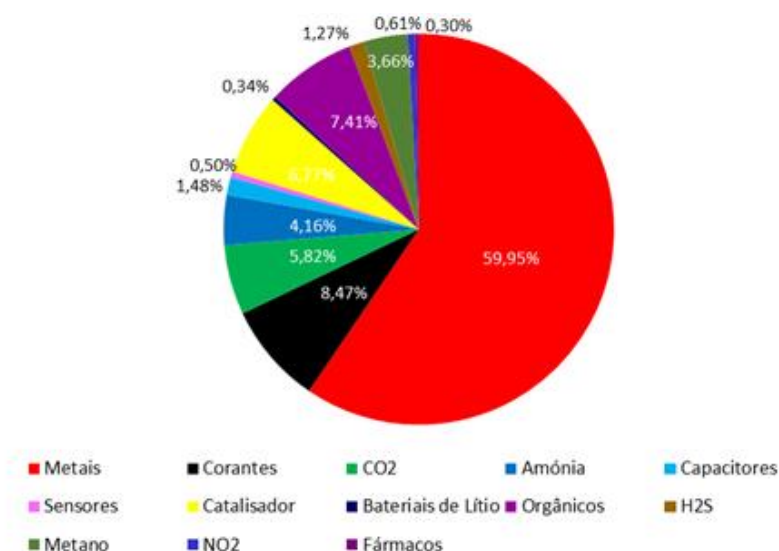


Figura 1.4 - Principais aplicações estudadas para o carvão ativado entre 1995 e 2016 [14].

Para a preparação de carvões ativados recorre-se ao processo de pirólise, também conhecido por carbonização, uma vez que as condições experimentais vão favorecer a produção da fração sólida, nomeadamente a temperaturas inferiores a 800°C e na ausência de oxigénio. Segue-se o processo de ativação que tem como objetivo desenvolver a área superficial e o volume dos poros do carvão ativado. A ativação pode ser física (ou térmica), química ou uma combinação de ambas [44]. O propósito da

ativação é desenvolver mais poros e conceber uma estrutura uniforme, de modo que resulte um carvão ativado com porosidade elevada.

O processo de carbonização aplica-se, normalmente, antes do método de ativação e tem como propósito aumentar o conteúdo de carbono do precursor. Primeiramente são libertados voláteis de peso molecular baixo e humidade, de seguida aromáticos leves e por último hidrogénio gasoso. O produto originado é um carbonizado (ou “char”). Contudo, a porosidade formada durante este processo é baixa, requerendo um processo de ativação para desenvolver a mesma. Os parâmetros que se devem controlar durante este processo são a temperatura de carbonização, a taxa de aquecimento, a presença de uma atmosfera inerte e o tempo de residência, uma vez que afetam as características do carbonizado.

Temperaturas superiores a 600 °C provocam a redução do rendimento do carbonizado, mas aumentam a libertação de matéria volátil ocorrendo um aumento do conteúdo de carbono fixo [14].

### *1.7.1 Ativação Física*

O método de ativação física também conhecido por tratamento térmico é um método que engloba dois passos, sendo o primeiro a carbonização/pirólise e o segundo a ativação do carbonizado. Primeiramente, o material é carbonizado sob uma atmosfera inerte (normalmente azoto), a uma temperatura entre 400 °C e 850 °C. Depois, realiza-se a ativação do carbonizado com gases oxidantes, como o dióxido de carbono, ar, oxigénio, vapor de água ou uma mistura destes gases a temperaturas compreendidas entre 800 °C e 1000 °C. No decorrer do método de ativação são eliminados átomos de carbono com elevada reatividade, promovendo-se o aumento da porosidade. A promoção da porosidade é dividida em três fases: abertura dos poros inacessíveis, dilatação de poros existentes e desenvolvimento de novos poros através de ativação seletiva [42,45]. O tipo de gás, fluxo, temperatura e tempo de ativação são parâmetros experimentais críticos para o sucesso deste tipo de ativação. Normalmente, o dióxido de carbono leva à obtenção de carvões microporosos e o vapor de água produz materiais mesoporosos: estes gases são os mais utilizados pois as reações são fáceis de controlar, devido à taxa de reação lenta dos gases com o carbono.

### *1.7.2 Ativação Química*

O método de ativação química consiste, normalmente, num só passo para a preparação de carvões ativados [45]. Neste método, o precursor é primeiramente impregnado com um agente ativante químico, que pode ter natureza ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) ou básica ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) [14,46]. Depois, o material impregnado é submetido a temperaturas entre 400 °C e 900 °C, sob atmosfera inerte, usualmente sob fluxo de azoto. Este fluxo gasoso permite um melhor desenvolvimento da porosidade interna do material. Já o agente ativante contribui para o desenvolvimento dos poros através da desidratação e/ou oxidação da estrutura do precursor [14,42]. Por fim, aquando da obtenção do carvão ativado, lava-se o mesmo com um ácido ou uma base, dependendo da natureza do agente ativante

utilizado na impregnação, e de seguida com água. Esta etapa permite a remoção de agentes químicos contidos no carvão ativado e é bastante importante para o desenvolvimento dos poros do mesmo [45].

O sucesso da ativação química vai depender da proporção entre a quantidade de agente ativante e do precursor, o agente de impregnação, o método (seco ou húmido) e tempo de impregnação, mas também do tempo e temperatura de ativação [14].

A ativação química apresenta como vantagens, relativamente à ativação física, um maior rendimento, temperaturas de ativação mais baixas resultando num menor custo de energia, menor tempo de ativação e promove áreas superficiais maiores. Contudo, apresenta custos associados aos agentes ativantes e o processo de lavagem do carvão acaba por ser muito moroso e ambientalmente pouco sustentável [14].

### *1.7.3 Carvões ativados derivados de resíduos*

Vários estudos têm vindo a demonstrar o potencial de utilização de carvões ativados derivados de resíduos, em particular de resíduos de biomassa (bio-resíduos), uma vez que se encontram em abundância na natureza, disponíveis em elevadas quantidades e de baixo custo. Estes resíduos são maioritariamente produtos e/ou subprodutos com origem nas industriais agroindustriais e florestais (cascas, caroços, palhas, madeira, lamas biológicas, entre muitos outros materiais). No entanto, resíduos de origem não biológica, como plásticos e borracha de pneus usados, têm também sido utilizados como precursores de carvões ativados. Contudo, o desempenho dos carvões ativados derivados de resíduos está dependente da matéria prima utilizada, da sua preparação e das condições de tratamento [5].

Comparativamente, o carvão ativado comercial, apesar de ser considerado um adsorvente universal, não produzir subprodutos e apresentar uma elevada área superficial específica e estrutura porosa, tem um custo bastante elevado, uma vez que é produzido a partir de materiais que não são renováveis [5,39].

### *1.7.4 Remoção de ácidos húmicos utilizando carvões ativados e outros adsorventes*

Foi realizado um levantamento da informação existente na literatura sobre carvões ativados, preparados a partir de resíduos, incluindo lamas de ETAR, para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, onde os ácidos húmicos estão presentes. No entanto, esta informação é escassa, uma vez que a maioria dos estudos tem sido direcionada principalmente para a remoção de cor e matéria orgânica (quantificada como CQO) nos lixiviados de aterros sanitários (Tabela 1.5).

De acordo com a tabela 1.5, cerca de 50% dos precursores que se utilizaram para produzir os carvões ativados foram lamas e misturas de lamas com outras biomassas. Como se pode ver também na mesma tabela, a ativação que prevalece é a química, uma vez que acaba por ser mais eficiente para a obtenção de áreas superficiais específicas maiores.

Uma vez que não existem muitos estudos, na literatura, relativos à remoção de ácidos húmicos com carvão ativado, foi também realizado um levantamento de outros tipos de adsorventes para

remoção de ácidos húmicos, de modo a avaliar-se quais são os tipos de adsorventes mais utilizados (Tabela 1.6).

Na tabela 1.6 pode-se observar que as áreas superficiais específicas de outros adsorventes que não são carvões ativados são relativamente baixas. No entanto, alguns destes adsorventes apresentam elevadas capacidades de adsorção de ácidos húmicos, comparando com os carvões ativados, que apresentam elevadas áreas superficiais. Grande parte destes adsorventes são minerais cristalinos derivados de argilas, caracterizados por possuírem elevada capacidade de troca iónica e diversos catiões disponíveis para interagir com os ácidos húmicos.



Tabela 1.5 Carvão ativado derivado de biomassa e de lamas de ETAR para remoção de ácidos húmicos/matéria orgânica e cor.

| <b>Tipo de resíduo/precursor</b>   | <b>Agente de ativação/Razão impregnação</b>  | <b>Adsorbato</b>       | <b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Capacidade de Adsorção (mg/g)/Remoção (%)</b> | <b>Referências bibliográficas</b> |
|------------------------------------|--|------------------------|--|--|-----------------------------------|
| Cascas de aveia                    | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>60% e 100% (m/m %)                               | Matéria orgânica e cor | 123 - 3880   | CQO, 14 - 40 mg/g<br>Cor, 63-100 %               | [47]                              |
| Resíduos de grãos de café          | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>50% e 100% (m/m %)                               | Matéria orgânica e cor | 188 - 2118   | CQO, 11 - 40 mg/g<br>Cor, 24 – 100 %             | [48]                              |
| Resíduos de café                   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>1:1 (m/m)  | Matéria orgânica       | 4,9 – 28,5   | CQO, 36 – 51 %                                   | [49]                              |
| Bagaço de cana-de-açúcar           | Char:KOH<br>1:2,7 (m/m)  | Matéria orgânica e cor | 100  | CQO, 127 mg/g<br>Cor, Pt-Co/g                    | [50]                              |
| Lamas + palha de milho (55% + 45%) | ZnCl <sub>2</sub> 3 mol/L<br>1:4 (razão sólido:líquido)                            | Matéria orgânica       | N/D  | CQO, 227 mg/g                                    | [51]                              |
| Lamas + palha de milho (90% + 10%) | ZnCl <sub>2</sub> 2 mol/L<br>1:3 (razão sólido:líquido)                            | Matéria orgânica       | 600  | CQO, 88,5 mg/g                                   | [52]                              |
| Lamas + palha de milho (55% + 45%) | ZnCl <sub>2</sub> 3 mol/L<br>1:4 (razão sólido:líquido)                            | Matéria orgânica       | 288  | CQO, 228 mg/g                                    | [53]                              |
| Lamas + repolho (30% + 70%)        | ZnCl <sub>2</sub> 2 mol/L<br>1:2 (razão sólido:líquido)                            | Matéria orgânica       | 928  | CQO, 85,6%                                       | [54]                              |
| Lamas                              | ZnCl <sub>2</sub> , 2 mol/L  | Ácidos húmicos         | 814  | 14,8 mg/g  | [55]                              |
| Pneus usados                       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | Ácidos húmicos         | 822  | 98 mg/g  | [56]                              |
| Caules de bananeira                | ZnCl <sub>2</sub><br>4,5:1 (m/m)   | Matéria orgânica       | 1330   | CQO, 83%<br>Cor, 91,2%                           | [57]                              |
| Lamas                              | ZnCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>1:2,5 (razão sólido:líquido) | Matéria orgânica       | 115  | CQO, 79,1%<br>Cor, 87,5%                         | [58]                              |
| Lamas                              | NaOH 1,5 mol/L (1:1,25)<br>KOH 1 mol/L (1:1)                                       | Matéria Orgânica       | 380 - 450  | CQO, 47,6 - 57,8%                                | [59]                              |
| Casca de noz                       | (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :precursor)<br>(4:1) (m/m)                         | Matéria Orgânica       | 1851   | CQO, 273 mg/g                                    | [60]                              |

N/D – Não Determinado

Tabela 1.6 Remoção de ácidos húmicos com diversos adsorventes.

| <b>Tipo de adsorvente</b>  | <b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Capacidade de adsorção (mg/g)</b> | <b>Referências bibliográficas</b> |
|--|--|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Nanopartículas de magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )            | N/D  | 126                                  | [61]                              |
| Zeólito modificado com surfactante                                       | 11,8   | 27                                   | [62]                              |
| Bentonite modificada com surfactante                                     | N/D  | 330                                  | [63]                              |
| Nanopartículas de bentonite e montmorilonite                             | 210 - 250  | 21                                   | [64]                              |
| Nanopartículas de magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) e arginina | N/D  | 32,6                                 | [65]                              |
| Argila (caulino)   | 13,8 – 51,6  | 15 - 115                             | [66]                              |
| Polianilina  | 30   | 91,7                                 | [67]                              |
| Zeólito modificado com surfactante                                       | N/D  | 42,5 - 92,0                          | [68]                              |
| Carvão ativado comercial   | 659 - 724  | 20                                   | [69]                              |
| Carvão ativado comercial   | 834  | 30,4                                 | [70]                              |
| Carvão ativado comercial   | 980  | 9,11                                 | [71]                              |

N/D – Não Determinado

## 1.8 Inovação do Trabalho e Objetivos

A maioria dos estudos dedicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários (Tabela 1.5) tem-se focado na remoção da matéria orgânica, quantificada como CQO, e na cor, sendo muitos poucos os que se dedicaram ao estudo da remoção específica de ácidos húmicos. Conseguiu-se apenas encontrar um estudo [55] onde se utilizam lamas de ETAR como precursor de carvão ativado e posterior aplicação na remoção de ácidos húmicos, recorrendo-se ao processo de adsorção. No entanto, este estudo é do ano de 2009, e desde então tem-se apostado na mistura de lamas com biomassa e em precursores derivados apenas de biomassa, com o objetivo de se melhorar as propriedades dos carvões para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Não são conhecidos estudos onde as lamas tenham sido submetidas a pré-tratamentos antes da sua ativação, com o objetivo de se obter melhores carvões ativados para tratar lixiviados de aterros.

Assim, a presente dissertação tem como objetivos principais (i) a produção de carvões ativados a partir de lamas de ETAR e (ii) a sua aplicação no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, recorrendo ao processo de adsorção, para a remoção de ácidos húmicos. As lamas de ETAR serão utilizadas em “natura”, ou seja, sem nenhum pré-tratamento, e serão também submetidas a um pré-tratamento de desmineralização. A adsorção de ácidos húmicos, macromolécula que caracteriza a principal fração orgânica dos lixiviados de aterro, será estudada com os materiais adsorventes desenvolvidos, simulando assim o tratamento a um lixiviado. O desempenho dos materiais produzidos será comparado

com o de um carvão comercial, tradicionalmente usado no tratamento de efluentes com forte cor e matéria orgânica.

Para se atingir estes objetivos principais, definiram-se os seguintes objetivos secundários:

- Utilização de uma solução sintética de ácidos húmicos (AH) para simular um lixiviado de aterro;
- Desmineralização das lamas de ETAR para remoção dos metais pesados presentes nas lamas que podem funcionar como catalisadores;
- Carbonização/ativação química e física das lamas de ETAR em “natura” e desmineralizadas;
- Caracterização física e química dos carvões desenvolvidos e do carvão comercial (BDH);
- Estudos do efeito da variação de massa e pH do meio com o carvão comercial (BDH);
- Estudos preliminares de adsorção de ácidos húmicos com os materiais desenvolvidos e seleção dos materiais ótimos para a etapa seguinte;
- Estudo do tempo de contacto (cinética de adsorção) e da concentração inicial de ácidos húmicos (isotérmica de adsorção) na capacidade de adsorção dos carvões;
- Modelação das curvas cinéticas e das isotérmicas de adsorção e estudo dos mecanismos de adsorção dos ácidos húmicos;
- Aplicação dos carvões no tratamento de uma amostra real de lixiviado de aterro sanitário.

O presente trabalho foi realizado no âmbito da tese de doutoramento da aluna Inês Oliveira, do Programa Doutoral em Engenharia Química e Bioquímica, pelo que se agradece a utilização de parte da informação que esta doutoranda disponibilizou para a presente dissertação de mestrado.

## 2. Materiais e Métodos

No presente capítulo serão descritos os precursores utilizados, os carvões desenvolvidos e os ensaios de adsorção realizados.

### 2.1 Precursores – Lamas de ETAR

Os precursores utilizados nesta dissertação foram as lamas biológicas de uma ETAR situada na zona centro de Portugal. Esta ETAR recebe águas residuais urbanas e equiparadas a urbanas. A amostra de lamas foi recolhida no filtro de prensas da ETAR e submetida a secagem em estufa (marca Heraeus, modelo T 5042), a uma temperatura de 105 °C, durante 24 horas. A amostra foi designada por DS (do inglês, *Dried Sludge*) e apresentava um aspeto igual ao que é indicado na figura 2.1.



Figura 2.1 – Amostra das lamas de ETAR (DS) usadas no presente trabalho.

Para a remoção de matéria inorgânica das lamas de ETAR, transferiram-se, aproximadamente, 30 g das lamas DS para um balão de fundo redondo. De seguida, adicionaram-se 250 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1 M. O balão com a mistura de lamas e ácido foi depois sujeito a aquecimento até à ebulição da solução, com uma manta de aquecimento e sob refluxo. A mistura permaneceu em ebulição durante 1 hora. Ao fim de 1 hora desligou-se a manta de aquecimento e deixou-se arrefecer o balão até à temperatura ambiente. Após arrefecimento, decantou-se a mistura e adicionou-se nova solução de HCl 1 M para um novo ciclo de lavagem das lamas. No fim deste ciclo, efetuaram-se mais 2 ciclos de lavagem com água desionizada. Finalizados os 4 ciclos de lavagem e após decantação, as lamas foram colocadas na estufa (marca Heraeus, modelo T 5042), a uma temperatura de 105 °C, durante 24 horas. A figura 2.2 apresenta a montagem experimental do procedimento de desmineralização das lamas, durante as fases de aquecimento e arrefecimento. As lamas assim obtidas foram designadas por DSD (do inglês, *Demineralised Dried Sludge*).

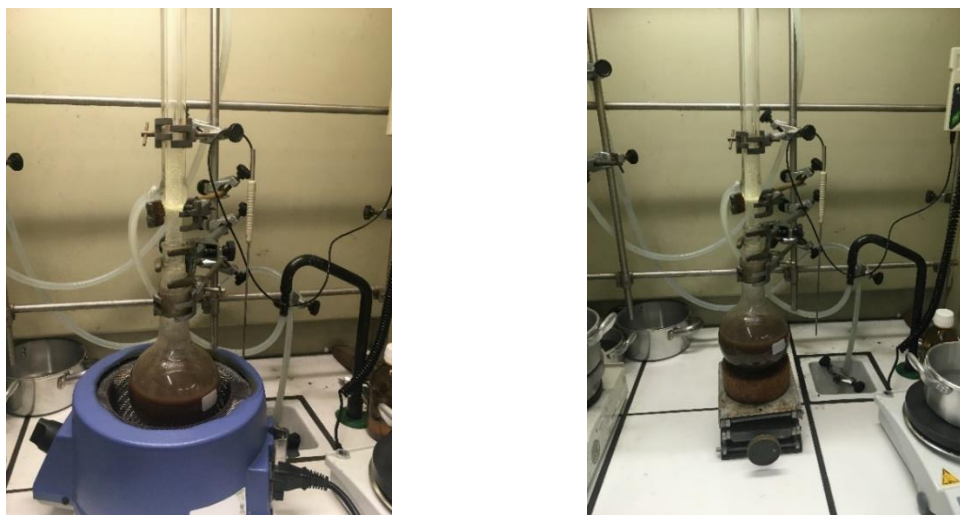


Figura 2.2 – Fases de aquecimento (esquerda) e arrefecimento (direita) das lamas de ETAR durante o processo de desmineralização.

## 2.2 Carvão Ativado comercial (BDH)

O carvão ativado comercial utilizado no presente trabalho, designado por BDH, é um carvão em pó destinado à remoção de cor e matéria orgânica de efluentes líquidos (figura 2.3). Esta amostra foi peneirada para se determinar a sua granulometria e verificou-se que a maior fração granulométrica (> 90%) se situava abaixo de <106  $\mu\text{m}$ . Todos os carvões desenvolvidos posteriormente neste trabalho foram também peneirados para se obter a fração com o mesmo tamanho de partículas do carvão comercial.



Figura 2.3 - Carvão ativado comercial (BDH) utilizado no presente trabalho.

## 2.3 Ácidos Húmicos

Os ácidos húmicos utilizados neste trabalho eram da marca SIGMA-ALDRICH, com pureza *technical grade*. Apresentavam uma cor preta e textura em pó. Na tabela 2.1 encontram-se algumas propriedades dos ácidos húmicos utilizados no presente trabalho.

Tabela 2.1 Principais propriedades dos ácidos húmicos [24,72,73].

|  |  |
|--|--|
| <b>Composição elementar média (%m/m)</b> | 55,6% C, 34,4% O, 5,5% H, 4,5% N, 1,2% S |
| <b>Fórmula Química (média)</b>           | $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S_1$             |
| <b>Massa Molecular</b>                   | 2,0 – 1300 kDa                           |
| <b>Número CAS</b>                        | 1415-93-6                                |
| <b>Solubilidade</b>                      | 0,1 g em 10 ml H <sub>2</sub> O          |

## 2.4 Lixiviado de aterro

O lixiviado de aterro foi obtido de um aterro de resíduos não perigosos, localizado no Alentejo (figura 2.4). Este lixiviado é drenado para um poço, a partir do qual foi recolhida uma amostra. Posteriormente, esta amostra foi mantida a uma temperatura de 4 °C e submetida a diversas caracterizações no âmbito de uma tese de doutoramento em curso. Foram determinados os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, CQO (método 5220B SMWW/APHA) [74], CBO<sub>5</sub> (método 5210D SMWW/APHA) [75], sólidos totais (método 2540B SMWW/APHA)[76], sólidos fixos (método 2540E SMWW/APHA) [76], sólidos voláteis (sólidos totais – sólidos fixos), cloretos (método 4500-Cl<sup>-</sup> B SMWW/APHA) [77], sulfatos (método 4500E SMWW/APHA) [77], azoto amoniacal (norma ISO 5664:1984) [78].

A quantificação de Al, Ba, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, B e Zn foi feita por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES). Antes desta determinação a amostra de lixiviado foi filtrada com filtro de fibra de vidro de 1,2 µm e acidificada com ácido nítrico.

Os ácidos húmicos foram quantificados por UV-Vis (o procedimento encontra-se descrito na secção 2.7.1. Antes da quantificação dos ácidos húmicos, o lixiviado foi filtrado com filtro de membrana de 0,45 µm. Este procedimento permite quantificar apenas os ácidos húmicos dissolvidos, excluindo-se os que estão presentes na forma de matéria coloidal com dimensão superior a 0,45 µm.

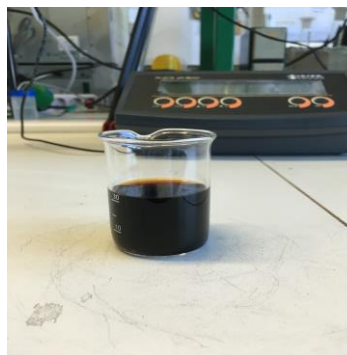


Figura 2.4 - Lixiviado de aterro sanitário.

## 2.5 Carbonização/ ativação dos precursores

### 2.5.1 Ativação Física (Térmica)

No presente trabalho foram desenvolvidos dois carvões: (i) um foi produzido com as lamas de ETAR, em natura (DS), e o outro, com as lamas desmineralizadas (DSD). Estes carvões foram designados por, respetivamente, DS-CO<sub>2</sub> e DSD-CO<sub>2</sub>. Para ambos os carvões, as condições de carbonização e ativação foram iguais. Primeiramente, colocaram-se cerca de 3 g de lamas (DS e DSD) no interior de um reator de quartzo e, de seguida, este foi colocado dentro de um forno tubular, em configuração vertical, com resistências elétricas ligadas ao controlador de temperatura (marca RKC, modelo REX-P96) (figura 2.5). Seguidamente, colocou-se uma sonda de temperatura no interior do forno, que se encontrava ligada ao controlador de temperatura. Programou-se o controlador de temperatura de acordo com as condições de ativação pretendidas. Regularam-se os controladores de caudal (rotâmetros) com os fluxos de azoto ou dióxido de carbono pretendidos. Na saída do reator colocou-se um isolante térmico (lã de rocha), para evitar o arrefecimento brusco dos gases (e a sua condensação) à saída do reator.

Antes de se iniciar a carbonização/ativação procedia-se a uma purga com azoto em todo o sistema, durante cerca de 15 minutos, de forma a confirmar a ausência de fugas e garantir-se uma atmosfera inerte (ausência de oxigénio). Programou-se o controlador de temperatura com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, desde a temperatura ambiente até aos 800°C, durante 2 h 36 min, sob um fluxo contínuo de azoto de 150 mL/min. Após se atingir os 800 °C, iniciou-se a passagem de um fluxo contínuo de dióxido de carbono, a 100 mL/min, e interrompia-se o fluxo de azoto, permanecendo a esta temperatura durante uma hora. Iniciava-se, assim, a etapa de ativação. No fim desta etapa, fez-se, novamente, a mudança de gás, e iniciou-se o arrefecimento gradual do forno e do reator até à temperatura ambiente, sempre sob fluxo contínuo de azoto.

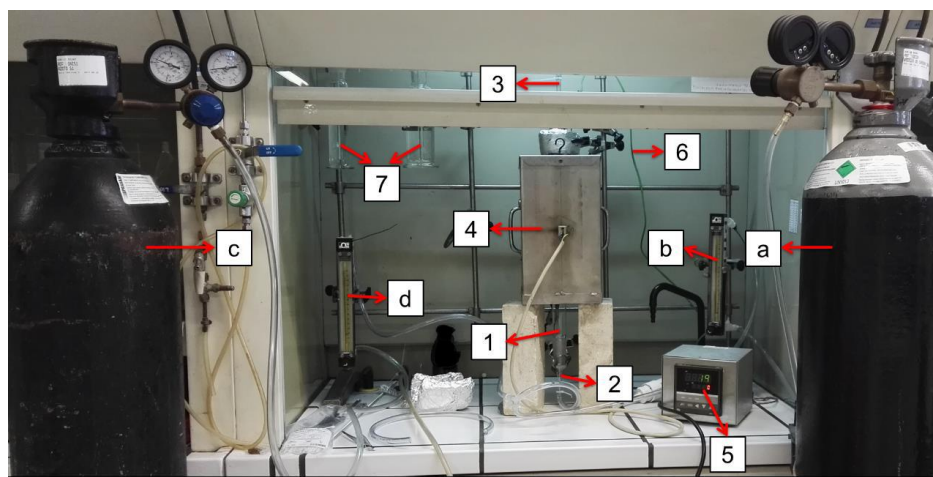


Figura 2.5 - Montagem experimental do forno tubular para a produção dos carvões ativados (a – garrafa de CO<sub>2</sub>, b – rotâmetro para a alimentação de CO<sub>2</sub>, c – garrafa de N<sub>2</sub>, d – rotâmetro para a alimentação de N<sub>2</sub>, 1 – reator tubular de quartzo, 2 – entrada do reator, 3 – saída do reator, 4 – forno, 5 – controlador de temperatura, 6 – sonda de temperatura, 7 – frascos lavadores).

### 2.5.2 Ativação química

Foram desenvolvidos quatro carvões a partir das duas amostras de lamas, DS e DSD, utilizando-se 2 agentes ativantes diferentes, nomeadamente o hidróxido de potássio (KOH) e o carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Os carvões desenvolvidos a partir das lamas em natura foram designados por DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DS-KOH, e os que foram obtidos a partir das lamas desmineralizadas, por DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-KOH.

A impregnação com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi efetuada a seco. Reduziu-se o tamanho de partícula das lamas recorrendo a um almofariz de forma que as partículas ficassem mais finas. A razão mássica utilizada na impregnação foi de 1:3, tendo sido pesadas cerca de 3 g de lamas e 9 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Seguidamente, as lamas foram misturadas com o agente químico, com recurso ao almofariz. Relativamente à impregnação utilizando KOH, foi feita em solução, numa razão mássica também de 1:3. Reduziu-se o tamanho de partícula das lamas com recurso ao almofariz e misturou-se num copo cerca de 3 g de lamas com 9 g de KOH, adicionando-se também cerca de 50 mL de água desionizada. Colocou-se a mistura a agitar numa placa de agitação magnética, até as péletes de KOH estarem completamente dissolvidas. A mistura, assim obtida, foi colocada a secar na estufa, a 105 °C, durante 24 horas.

Os precursores impregnados foram depois colocados no mesmo sistema de ativação, já mencionado na secção 2.5.1. Neste caso, o gás utilizado durante todo o processo foi apenas azoto, com um caudal de 150 mL/min. A ativação iniciou-se com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, durante 2 h 36 min, até atingir os 800 °C. De seguida, a temperatura manteve-se nos 800 °C, durante 1 h. Após este período de tempo, o forno foi colocado em arrefecimento gradualmente, até à temperatura ambiente, sob atmosfera de azoto.



De realçar que o carvão DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi obtido no âmbito de uma tese de doutoramento em curso e a sua ativação, apesar de seguir exatamente o mesmo procedimento, teve um tempo de ativação de 2 h.

### 2.5.3 Lavagem dos carvões ativados

Os carvões produzidos foram submetidos a lavagens com o objetivo de se remover o excesso de agente ativante e minerais que pudessem estar a bloquear os poros. O processo de lavagem dos carvões obtidos a partir das lamas DS foi diferente do dos carvões obtidos a partir das lamas DSD, pois tentou-se remover o máximo possível de matéria inorgânica nos carvões produzidos a partir das lamas desmineralizadas.

Os carvões DS-CO<sub>2</sub>, DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DS-KOH foram lavados recorrendo com água desionizada sob filtração a vácuo, numa rampa de filtração (figura 2.6), tendo-se utilizado uma membrana com uma porosidade de 0,45 µm (marca FILTER-LAB). A lavagem foi realizada até que o pH da água de lavagem atingisse o valor de 5,5 (igual ao da água desionizada). Após a lavagem, os carvões foram secos numa estufa (marca Heraeus, modelo T 5042), a uma temperatura de 105 °C, durante 24 h.

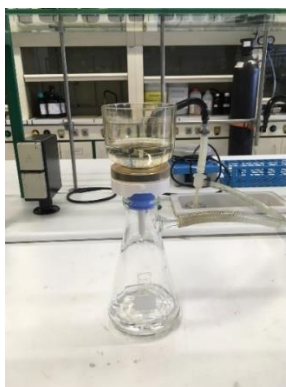


Figura 2.6 - Lavagem dos carvões com recurso a filtração.

Os carvões DSD-CO<sub>2</sub>, DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-KOH foram lavados em três etapas. A primeira e segunda etapas consistiram numa lavagem com ácido clorídrico 1 M, a quente, sob refluxo, seguido de uma lavagem com água desionizada, respetivamente, segundo o procedimento descrito em 2.1.1 (figura 2.7). Foram, depois, transferidos para rampas de filtração e lavados com passagens sucessivas de água desionizada, sob filtração a vácuo, como descrito anteriormente. Os carvões foram depois colocados numa estufa (marca Heraeus, modelo T 5042) a uma temperatura de 105 °C, durante 24 h. É de referir que os carvões derivados das DSD foram lavados de forma diferente relativamente aos carvões derivados das DS de forma a eliminar a matéria inorgânica que possivelmente ficou contida no carvão aquando da sua carbonização e ativação. E consequentemente obter capacidades de adsorção com os carvões derivados de lamas desmineralizadas.

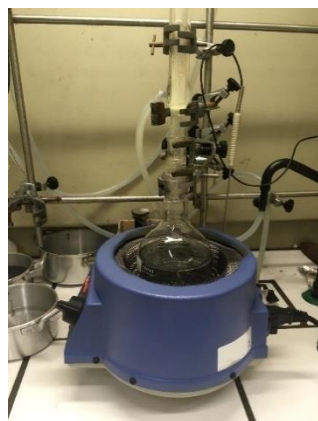


Figura 2.7 – Lavagem a quente e arrefecimento dos carvões desenvolvidos.

A tabela 2.2 apresenta, de forma resumida, todos os materiais produzidos e respetivas condições de produção.

Tabela 2.2 Resumo das amostras de carvão produzidas e condições de preparação.

| Precursor | Carvão                             | Ativação   | Lavagem   |
|-----------|------------------------------------|--|---|
| DS        | DS-CO <sub>2</sub>                 | Física:<br>800 °C, 1 h, 100 mL/min CO <sub>2</sub>   | Passagem sucessiva de água desionizada, em rampa de filtração, a vácuo, até pH da água de lavagem ≈ 5,5   |
|           | DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | Química:<br>Impregnação a seco, razão mássica lamas:K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1:3, 800 °C, 2 h, 150 mL/min N <sub>2</sub> |   |
|           | DS-KOH                             | Química:<br>Impregnação húmida, razão mássica lamas:KOH = 1:3, 800 °C, 1 h, 150 mL/min N <sub>2</sub>                            |   |
| DSD       | DSD-CO <sub>2</sub>                | Física:<br>800 °C, 1 h, 100 mL/min CO <sub>2</sub>   | 1ª lavagem a quente, com HCl 1 M, seguida de 2ª lavagem a quente, com água desionizada, e etapa final de lavagem em rampa de filtração, a vácuo, com passagem sucessiva de água até pH da água de lavagem ≈ 5,5 |
|           | DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Química:<br>Impregnação a seco, razão mássica lamas:K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1:3, 800 °C, 1 h, 150 mL/min N <sub>2</sub> |   |
|           | DSD-KOH                            | Química:<br>Impregnação húmida, razão mássica lamas:KOH = 1:3, 800° C, 1 h, 150 mL/min N <sub>2</sub>                            |   |

## 2.6 Caracterização dos precursores e carvões ativados

### 2.6.1 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada pelo método gravimétrico, em duplicado, com cadinhos de quartzo. A incineração das amostras dos precursores foi realizada numa mufla micro-ondas (marca Lenton, modelo, AWF 12/5). As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, durante 1 h 46 min, até à temperatura de 550 °C, mantendo-se a esta temperatura por mais 2 h. Esta determinação seguiu a norma EN 14775:2009 [79].

Para os carvões BDH e DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a determinação do teor de cinzas foi também realizada em mufla e seguiu a norma ASTM D1762-84 [80]. Os cadinhos com as amostras, em duplicado, foram colocados na mufla e procedeu-se ao aquecimento a 10 °C/min, durante 1 h 13 min, até à temperatura de 750 °C, tendo permanecido a esta temperatura durante 6 h.

Para os restantes carvões e dada a limitação da quantidade de amostra, a determinação do teor de cinzas foi feita por análise termogravimétrica realizada num analisador termogravimétrico (marca Setaram Labsys, modelo EVO) sob atmosfera de ar. As amostras, com massa entre 5–20 mg, foram submetidas a aquecimento até 750 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo a esta temperatura durante 6 h.

### 2.6.2 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada num analisador elementar (marca Thermo Finnigan - CE Instruments, modelo Flash EA 112, CHNS series), com base na combustão dinâmica da amostra. É uma técnica que consiste na determinação do conteúdo em carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S) presentes na amostra. O conteúdo de oxigénio (O) é calculado por diferença, recorrendo-se à equação 2.1. Esta determinação foi realizada aos precursores e carvões desenvolvidos.

$$O = 100 - (C + H + N + S + \text{Cinzas}) \quad (2.1)$$

Em que:

O – (%m/m);

C – (%m/m);

H – (%m/m);

N – (%m/m);

S – (%m/m);

Cinzas – (%m/m).

### 2.6.3 Conteúdo Mineral

A quantificação do conteúdo mineral foi apenas realizada para as amostras de lamas DS e DSD. O conteúdo mineral foi determinado por espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido (ICP-

AES). As amostras foram previamente moídas e submetidas a uma digestão ácida segundo a norma europeia EN 15290 [81]: colocou-se 0,5 g de amostra em vasos de digestão Teflon e posteriormente adicionou-se 3 mL de peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30% m/m), 8 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  65% m/m) e 1 mL de ácido fluorídrico (HF 40% v/v). Os vasos de digestão foram de seguida colocados numa estação micro-ondas (marca Milestone, modelo Ethos 1600) e submetidos ao programa de digestão que consistiu no aquecimento das amostras com uma rampa, de 15 minutos, até 190 °C, seguido de um patamar a 190 °C, durante 20 minutos. A seguir à digestão, o ácido fluorídrico foi neutralizado com a adição de 10 mL de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  4% m/v). Os vasos de digestão foram colocados de novo no digestor micro-ondas e submetidos a um programa de neutralização que consistiu no aquecimento rápido, durante 3 minutos, até 150 °C, seguido de um patamar a 150 °C, durante 15 minutos. As amostras digeridas e neutralizadas foram filtradas através de filtros de fibra de vidro (porosidade média de 1  $\mu\text{m}$ ), diluídas com água ultrapura (Milli-Q academic) e analisadas por ICP-AES para a quantificação dos seguintes elementos: Ca, Cd, Cu, Cr, Hg, K, Mg, Ni, Pb e Zn. Estes elementos foram selecionados com base em análises anteriores realizadas nestas lamas, nas quais estes elementos foram identificados como os que se apresentavam em concentrações mais elevadas.

#### *2.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA)*

A análise TGA foi realizada num analisador termogravimétrico (marca Setaram Labsys, modelo EVO), sob atmosfera de argón. A perda de massa foi registada no intervalo de temperaturas entre 30–900 °C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As massas das amostras variaram no intervalo de 5–20 mg.

#### *2.6.5 Caracterização textural*

A caracterização textural foi realizada num equipamento de determinação da área superficial e porosimetria (Micrometrics ASAP 2010). As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, a 77 K, foram obtidas e, a partir delas, foram determinados os seguintes parâmetros: área específica aparente ( $S_{\text{BET}}$ ), calculada a partir da equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T); volume total de poros ( $V_{\text{Total}}$ ), calculado a partir do volume de azoto adsorvido à pressão relativa  $p/p_0=0,95$ ; volume microporoso ( $V_{\text{micro}}$ ), calculado a partir do método t-plot; volume mesoporoso ( $V_{\text{meso}}$ ), calculado através da diferença entre o  $V_{\text{Total}}$  e  $V_{\text{micro}}$ . As isotérmicas foram determinadas depois de se proceder a desgasificação das amostras, sob vácuo, a 150°C, durante uma noite.

#### *2.6.6 Determinação de pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )*

Para a determinação do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dos carvões, preparou-se uma solução-mãe com a concentração de 0,1 M de cloreto de sódio (NaCl), num volume de 250 mL. Foram ajustados os valores de pH numa gama entre 2–12, com soluções de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (6 M), ácido clorídrico (HCl) (1 M), hidróxido de sódio (NaOH) (1 M e 0,01 M). Depois dos valores de pH terem sido ajustados, colocaram-se 0,1 g

de carvão, em frascos de polietileno, e um volume de 20 mL de cada solução com pH ajustado. Os frascos foram submetidos a agitação contínua, numa mesa de agitação (marca Edmund Buhler GmbH, modelo KS 15), a 150 rpm, durante 24 h. Cessado o período de agitação, cada amostra foi filtrada com um filtro de papel 14–18 µm (marca FILTERLAB) e seguidamente mediu-se o pH de cada filtrado.

O valor do  $pH_{pzc}$  corresponde à interseção no eixo das abcissas da representação gráfica  $\Delta pH(pH_{inicial} - pH_{final})$  vs  $pH_{inicial}$ . Esta determinação realizou-se em todos os carvões, exceto na amostra DSD-KOH, por não haver amostra suficiente.

## 2.7 Ensaios de adsorção com solução sintética de ácidos húmicos (AH)

Os ensaios de adsorção foram realizados com uma solução de ácidos húmicos, com concentração de 50 mg/L. Para a preparação da solução procedeu-se à dissolução da quantidade apropriada do padrão de ácidos húmicos com uma solução tampão de bicarbonato de sódio, com concentração de 0,05 M e pH de 8,8. A escolha do valor de pH esteve relacionado com os seguintes dois fatores: (i) os ácidos húmicos são mais estáveis (menor formação de agregados moleculares) e solúveis em valores de pH básicos e (ii) o pH do lixiviado de aterro, que se estudou posteriormente, apresentava um valor de pH de 8. A solução foi colocada num banho de ultrassons (marca Argo Lab, modelo AU-32), durante 30 minutos, para melhor dissolução e homogeneização da solução, evitando-se assim formação de coloides. Posteriormente, efetuou-se a filtração da solução a vácuo, utilizando-se um filtro de membrana MCE (*mixed cellulose esters*) 0,45 µm (marca FILTER-LAB). Esta filtração teve como objetivo eliminar coloides que se possam, entretanto, ter formado.

Efetuu-se o estudo do efeito de massa e o estudo do efeito de pH apenas com o carvão comercial (BDH), o que permitiu obter as condições ótimas que foram depois aplicadas também no caso dos carvões produzidos. Realizaram-se ensaios preliminares de adsorção com os carvões desenvolvidos e apenas se efetuou o estudo da cinética de adsorção e da concentração inicial de ácidos húmicos aos carvões que revelaram uma percentagem de remoção e capacidade de adsorção iguais ou superiores às do carvão comercial. A realização destes ensaios foi feita em duplicado, utilizando-se frascos de vidro escuro com as soluções de ácidos húmicos, diluídas em bicarbonato de sódio, e com agitação contínua numa mesa de agitação (marca Edmund Buhler GmbH, modelo KS 15). Depois dos ensaios de adsorção, as soluções também foram filtradas a vácuo, utilizando-se membranas MCE com uma porosidade de 0,45 µm. Os filtrados foram recolhidos para posterior análise. O pH das soluções, antes e depois dos ensaios de adsorção, foi sempre monitorizado. A absorvância das soluções de ácidos húmicos foi determinada por espectrofotometria UV-Vis.

Para todos os ensaios de adsorção calculou-se a percentagem de remoção e a capacidade de adsorção, recorrendo-se às equações 2.2 e 2.3, respetivamente [56].

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2.3)$$

Em que:

$C_0$  – Concentração inicial de AH (mg/L);

$C_t$  – Concentração de AH no tempo  $t$  (mg/L);

$m$  – Massa de adsorvente (g);

$V$  – Volume de solução (L);

$q_t$  – Quantidade de AH adsorvida no tempo  $t$  (mg/g).

### *2.7.1 Reta de quantificação da solução de ácidos húmicos*

Foi efetuada uma reta de quantificação dos AH utilizando-se soluções com concentrações entre 10–50 mg/L, a pH 9. Recorreu-se ao espectrofotômetro UV-Vis (marca GBC, modelo UV/VIS 916) para a leitura das absorvâncias, fazendo-se um varrimento entre 200 e 800 nm. O comprimento de onda selecionado foi o de 260 nm, pois além de ser o mais utilizado na literatura, conseguia-se observar uma banda muito discreta. Também se realizou uma reta de quantificação nas mesmas condições anteriores, mas a pH 4, tendo-se corrigido o pH com uma solução padronizada de  $\text{HNO}_3$  com concentração de 6 M.

### *2.7.2 Estudo do efeito da massa de carvão*

O estudo do efeito da massa de carvão efetuou-se apenas para o carvão ativado comercial (BDH), de forma a averiguar-se qual a massa de carvão que iria ter uma maior capacidade de adsorção. As massas que se utilizaram para este estudo foram: 0,1, 0,05 e 0,01 g de carvão, respetivamente. As condições do ensaio foram as seguintes:

- pH inicial = 9,0;
- Concentração inicial de ácidos húmicos: 50 mg/L;
- Volume de solução: 25 mL;
- Tempo de contacto: 24 h.

### *2.7.3 Estudo do efeito do pH do meio*

O estudo do efeito de pH apenas se realizou com o carvão comercial (BDH) e o objetivo deste ensaio foi o de se analisar qual o pH em que se obtinha uma maior capacidade de adsorção e percentagem de remoção. Testaram-se os valores de pH 3, 4, 6 e 9. As condições do ensaio foram as seguintes:

- pH inicial: 3, 4, 6 e 9;
- massa de carvão: 0,01 g;
- Concentração inicial de ácidos húmicos: 50 mg/L;
- Volume de solução: 25 mL;

- Tempo de contacto: 72 h.

#### 2.7.4 Ensaios preliminares aos carvões desenvolvidos

Foram realizados ensaios preliminares de adsorção aos carvões desenvolvidos, de modo a avaliar-se quais os que tinham uma capacidade de adsorção e percentagem de remoção maior ou igual ao do carvão comercial (BDH). Todos os carvões foram testados com um tamanho de partícula <106 µm. As condições destes ensaios foram as seguintes:

- Massa do carvão: 0,01 g;
- pH inicial: 9,0;
- Concentração inicial de ácidos húmicos: 50 mg/L;
- Volume de solução: 25 mL;
- Tempo de contacto: 72 h.

#### 2.7.5 Estudo do tempo de equilíbrio - Cinética de adsorção

Realizaram-se os ensaios de cinética de adsorção apenas para os carvões promissores, sendo estes: carvão comercial (BDH) (para comparação), DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Neste estudo, fez-se variar o tempo de contacto entre os carvões e a solução de ácidos húmicos, de modo a aferir-se a capacidade de adsorção e percentagem de remoção dos carvões. As condições para este ensaio foram as seguintes:

- Massa do carvão: 0,01 g;
- pH inicial: 9,0;
- Concentração inicial de ácidos húmicos: 50 mg/L;
- Volume de solução: 25 mL.

Os dados experimentais obtidos foram depois ajustados a modelos cinéticos teóricos que se baseiam na adsorção (ou reação) como único fenómeno, negligenciando efeitos difusionais. Esta modelação é útil para se determinar velocidades de reação e o tempo de equilíbrio. Os modelos que se utilizaram foram o modelo de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem é obtido através da equação de Lagergren [35], pela equação 2.4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.4)$$

Em que:

$k_1$  – Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (h<sup>-1</sup>);

$q_e$  – Massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$q_t$  – Massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no tempo  $t$  (mg/g);

$t$  – Tempo (h).

Efetuada-se a integração da equação 2.4 obtém-se a equação 2.5, tendo por base as condições  $q_t = 0$  quando  $t = 0$  e  $q_t = q_e$  quando  $t = t$ .

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.5)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem é obtido através da equação 2.5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.6)$$

Em que:

$k_2$  – Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.h);

$q_e$  – Massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$q_t$  – Massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no tempo  $t$  (mg/g);

$t$  – Tempo (h).

A equação 2.6 é integrada segundo as condições mencionadas para a obtenção da equação 2.5, resultando a equação 2.7:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.7)$$

### *2.7.6 Estudo da variação de concentração inicial de ácidos húmicos – Isotérmicas de adsorção*

Realizaram-se os ensaios da variação de concentração inicial de ácidos húmicos apenas para os carvões mais promissores: carvão comercial (BDH) (para comparação), DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Neste estudo variou-se a concentração inicial de ácidos húmicos de forma a avaliar a capacidade de adsorção e a percentagem de remoção dos carvões. As condições iniciais do ensaio foram as seguintes:

- Massa do carvão: 0,01 g;
- pH inicial: 9,0;
- Volume de solução: 25 mL;
- Concentrações iniciais de ácidos húmicos (mg/L): 10 a 80;
- Tempo de contacto: 24 h (para BDH e DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e 72 h (DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Os dados experimentais obtidos foram depois ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich, uma vez que são os mais utilizados. O modelo de Langmuir assume que a superfície do sólido tem um número estabelecido de centros ativos de adsorção e cada centro apenas adsorve uma molécula. Existe formação de monocamada na superfície do adsorvente, as moléculas na periferia não interagem umas com as outras e a energia de adsorção é equivalente em todos os centros ativos de adsorção, sendo estes uniformes e homogêneos.



A equação 2.8 traduz o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.8)$$

Em que:

$q_e$  – Massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$C_e$  – Concentração de adsorbato em solução no equilíbrio (mg/L);

$K_L$  – Constante de Langmuir (L/mg);

$q_{max}$  – Capacidade de adsorção na monocamada (mg/g).

O modelo de Freundlich é utilizado em processos de adsorção que ocorrem em superfícies heterogêneas. A isotérmica expressa a heterogeneidade de superfície e a distribuição exponencial dos centros ativos e das suas energias [82]. A equação 2.9 expressa a equação de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.9)$$

Em que:

$q_e$  – Massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$C_e$  – Concentração de adsorbato em solução no equilíbrio (mg/L);

$K_F$  – Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ );

$n$  – Parâmetro de intensidade de adsorção.

### 2.7.7 Aplicação dos carvões ao lixiviado de aterro

Os carvões utilizados nos ensaios com solução sintética de ácidos húmicos foram aplicados também na remoção dos AHs a partir de um lixiviado de aterro. Esta amostra real apresentava uma cor castanha-escura, com muita matéria coloidal, pelo que foi submetida também a filtração a vácuo com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . Dada a elevada concentração de ácidos húmicos nesta amostra, procedeu-se a uma diluição de 1:32 do lixiviado (figura 2.8), de modo a obter-se uma concentração de AH comparável com a que foi utilizada nos ensaios com solução sintética. Todos os carvões utilizados tinham tamanho de partícula  $<106 \mu\text{m}$ . As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

- Massa do carvão: 0,01 g;
- pH inicial do lixiviado diluído: 9,0;
- Concentração inicial de AH no lixiviado:  $\approx 50 \text{ mg/L}$ ;
- Volume de solução: 25 mL;
- Tempo de contacto: 48 horas.

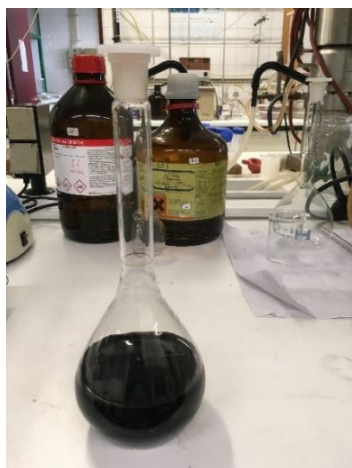


Figura 2.8 – Amostra de lixiviado de aterro sanitário antes e depois da diluição (1:32).



### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Lamas

##### 3.1.1 Rendimento de material na desmineralização das lamas

O rendimento de material obtido após a desmineralização das lamas de ETAR foi cerca de 47,5% m/m. Parte da matéria inorgânica foi eliminada por meio das lavagens efetuadas com HCl e água, contribuindo, assim, para o rendimento já referido, tendo o volume de lamas sido reduzido. Na figura 3.1 encontra-se uma imagem das lamas de ETAR desmineralizadas (DSD).



Figura 3.1 - Lamas de ETAR desmineralizadas (DSD).

##### 3.1.2 Análise Elementar e teor de cinzas

A amostra de lamas de ETAR apresentava um teor de humidade bastante elevado (79,8% m/m). Após secagem das lamas na estufa, a 105 °C, obteve-se, então, a amostra seca designada por DS, com um teor de humidade de 4,00% (m/m). A tabela 3.1 apresenta os resultados da análise elementar e da determinação do teor de cinzas das lamas DS e DSD.

Tabela 3.1 Resultados da análise elementar e teor de cinzas (em % m/m) das amostras de lamas DS e DSD.

| Lamas | C    | H    | N    | S    | Cinzas <sup>a</sup> | O <sup>b</sup> |
|-------|------|------|------|------|---------------------|----------------|
| DS    | 33,1 | 4,90 | 4,27 | 2,50 | 42,3±0,06           | 12,9           |
| DSD   | 42,2 | 4,61 | 2,84 | 1,84 | 31,3±0,31           | 17,2           |

<sup>a</sup> EN 14775:2009; <sup>b</sup> O = 100 – (C + H + N + S + Cinzas)

De acordo com a tabela 3.1, as lamas de ETAR, em “natura”, apresentam um teor de cinzas elevado (42,3%), o que é representativo de um elevado conteúdo mineral. Este teor de cinzas está em linha com valores reportados na literatura para outras lamas de ETAR [15,51–53]. Já as lamas desmineralizadas têm um teor de cinzas de 31,3%, o que corresponde a um decréscimo de 11% relativamente às lamas originais, devido às lavagens a quente com HCl e água, que permitiram a remoção de uma fração significativa de matéria inorgânica. No estudo de Tang *et al.*[83], foi também

realizada uma lavagem de lamas de ETAR com HCl, tendo os autores conseguindo uma redução do teor de cinzas de 27,7% para 19,5%. A menor eficiência de desmineralização nesse estudo está relacionada com o facto de os autores terem realizado apenas uma lavagem com HCl à temperatura ambiente, enquanto que no presente trabalho o procedimento de desmineralização foi mais extenso, por ter sido realizado a quente e em mais do que uma etapa. Também se pode observar que os teores de azoto, hidrogénio e enxofre diminuíram com a desmineralização, mas os teores de carbono e oxigénio aumentaram relativamente às lamas originais devido à eliminação de matéria inorgânica. Prevê-se, assim, que com a diminuição do teor de cinzas e o aumento do teor de carbono, as lamas desmineralizadas constituam melhores precursores de carvões ativados.

### *3.1.3 Conteúdo Mineral*

Na tabela 3.2 encontram-se os resultados da análise do conteúdo mineral às lamas DS e DSD. Os elementos que as lamas em “natura” apresentam em maior concentração são o alumínio, cálcio, ferro, fósforo, silício e zinco. Devido às concentrações elevadas, destacam-se o zinco e o ferro.

Estas lamas são provenientes de uma ETAR que recebe águas residuais domésticas e industriais, o que poderá justificar os elevados teores de metais pesados e semimetais. De acordo com estudos prévios, as lamas de ETAR podem apresentar uma composição mineral muito diversa [59,83–86], pois as águas residuais que são tratadas nas ETARs podem ter origens bastante diferentes. Relativamente às lamas desmineralizadas e como seria de esperar, a concentração da generalidade dos elementos diminuiu consideravelmente relativamente às lamas originais. Este resultado confirma a eficiência do processo de desmineralização na remoção de uma fração elevada de matéria inorgânica. Contudo, observa-se que alguns elementos apresentam concentrações mais elevadas nas lamas desmineralizadas, tal como o alumínio, potássio, silício e titânio, revelando que o procedimento de desmineralização não foi tão eficiente para estes elementos metálicos.

A concentração total de elementos determinados na análise mineral das amostras DS e DSD (193 g/kg e 100 g/kg, respetivamente) é inferior ao teor de cinzas determinado para cada uma das amostras de lamas (Tabela 3.1, 423 g/kg para DS e 313 g/kg para DSD). Tal poderá dever-se a uma solubilização incompleta das amostras na digestão ácida ou à presença de outros elementos que não foram quantificados.

Tabela 3.2 Análise mineral das amostras de lamas DS e DSD ( $\bar{X} \pm \sigma$ ; n=2, g/kg bh).

| Elemento | DS (g/kg)         | DSD (g/kg)        |
|----------|-------------------|-------------------|
| Zn       | 65,7 $\pm$ 10,36  | 0,567 $\pm$ 0,340 |
| Fe       | 40,1 $\pm$ 2,27   | 2,83 $\pm$ 0,060  |
| P        | 26,6 $\pm$ 2,62   | 2,36 $\pm$ 0,13   |
| Ca       | 22,5 $\pm$ 1,64   | 0,554 $\pm$ 0,413 |
| Si       | 17,5 $\pm$ 3,65   | 69,0 $\pm$ 2,66   |
| Al       | 10,2 $\pm$ 0,47   | 16,4 $\pm$ 0,44   |
| Ni       | 3,00 $\pm$ 0,021  | 0,139 $\pm$ 0,000 |
| Cr       | 2,39 $\pm$ 0,161  | 0,577 $\pm$ 0,018 |
| Mg       | 2,31 $\pm$ 1,44   | 1,28 $\pm$ 0,014  |
| K        | 1,43 $\pm$ 0,207  | 3,59 $\pm$ 0,406  |
| Ti       | 0,903 $\pm$ 0,061 | 2,32 $\pm$ 0,053  |
| Cu       | 0,329 $\pm$ 0,004 | 0,780 $\pm$ 0,004 |
| Pb       | 0,050 $\pm$ 0,000 | 0,010 $\pm$ 0,000 |
| Na       | <0,0001           | <0,0001           |
| Cd       | <0,0005           | <0,0005           |
| Total    | 193               | 100               |

$\bar{X}$  – Média;  $\sigma$  – Desvio-padrão; n – N° de réplicas; bh – base húmida

#### 3.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na figura 3.2 estão representadas as curvas de perda de massa das amostras DS e DSD. Esta análise avalia a perda de massa da amostra, permitindo avaliar a estabilidade ou degradação do material, em função do aumento da temperatura. De forma geral, as curvas de perda de massa em atmosfera inerte para biomassas estão divididas em 3 fenómenos principais: desidratação, normalmente no intervalo de temperatura até 110 °C; desvolatilização, entre 150–450 °C; carbonização, acima de 450 °C [54,87].

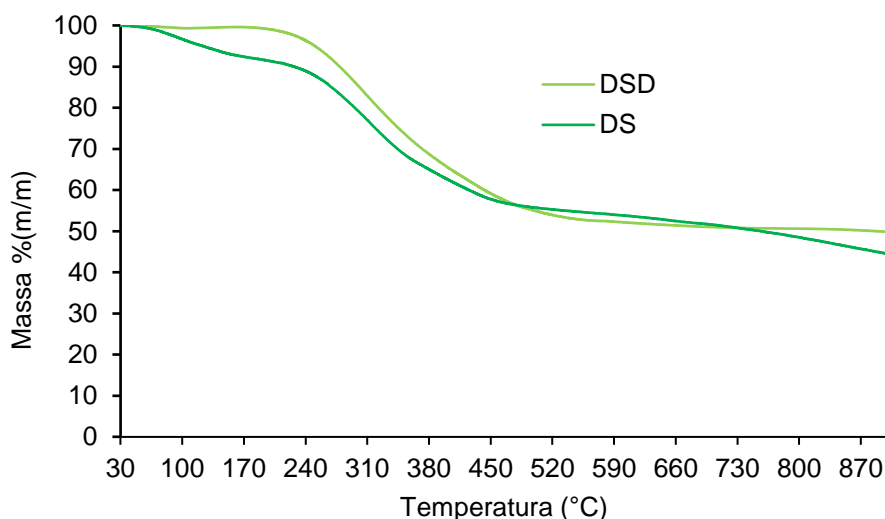


Figura 3.2 - Análise termogravimétrica das lamas DS e DSD.

Analisando a figura 3.2 no intervalo de temperaturas entre 30–110 °C, observa-se que a lama DS perde cerca de 4% da sua massa, que corresponde à humidade da amostra, enquanto que a amostra DSD não perde praticamente massa (apenas 0,7%) neste intervalo de temperatura.

A amostra DS apresenta uma perda de massa progressiva até aos 250 °C (cerca de 12% da sua massa), seguida de uma perda de massa mais acentuada entre os 250–450 °C, e por fim uma nova perda de massa menos acentuada acima de 750 °C, restando cerca de 44,7% de resíduo carbonoso aos 900 °C. Pelo contrário, a amostra de lama desmineralizada apresenta-se bastante estável termicamente até aos 250 °C e só acima desta temperatura se observa uma perda de massa acentuada até aos 450 °C. Acima desta temperatura, esta amostra voltou a revelar-se bastante estável, não apresentando perda de massa significativa.

Aos 900 °C, a amostra DSD foi convertida em 50% de resíduo carbonoso. Estes resultados mostram que o procedimento de desmineralização permitiu remover alguma matéria orgânica volátil, aumentando o teor de carbono fixo e, consequentemente o rendimento em carvão. Por outro lado, a desmineralização permitiu também a remoção de matéria inorgânica com temperaturas de degradação acima de 750 °C, provavelmente carbonato de cálcio cuja decomposição ocorre acima de 700 °C [88].

### 3.2 Lixiviado de aterro: análise físico-química

Na tabela 3.3 encontram-se os resultados da caracterização físico-química do lixiviado de aterro sanitário utilizado no presente trabalho.

Tabela 3.3 Parâmetros de caracterização do lixiviado de aterro.

| Parâmetro  |               |
|--|---------------|
| CQO (mg/L)   | 5102          |
| CBO <sub>5</sub> (mg/L)  | 520           |
| CBO/CQO  | 0,102         |
| pH (Escala Sorensen)   | 8,75          |
| Ácidos húmicos totais (mg/L)                                   | ≈1900         |
| Sólidos Totais (mg/L)  | 18324         |
| Sólidos Fixos (mg/L)   | 13130         |
| Sólidos Voláteis (mg/L)  | 5194          |
| Condutividade elétrica (mS/cm)                                 | 28,7          |
| Cloretos (mg/L)  | 35450         |
| Sulfatos (mg/L)  | 1066          |
| Azoto amoniacal (mg N/L)                                       | 1946          |
| <i>Elemento (mg/L), <math>\bar{X} \pm \sigma, n = 2</math></i> |               |
| K  | 333 ± 8       |
| Na   | 227 ± 2       |
| Mg   | 17,0 ± 0,98   |
| B  | 1,11 ± 0,06   |
| Fe   | 0,685 ± 0,064 |
| Zn   | 0,300 ± 0,057 |
| Al   | 0,340 ± 0,014 |
| Cr   | 0,145 ± 0,007 |
| Ba   | 0,080 ± 0,000 |
| Ni   | 0,075 ± 0,007 |
| Mn   | 0,050 ± 0,000 |
| Cu   | <0,001        |
| As   | <0,0005       |

$\bar{X}$  - média;  $\sigma$  - desvio-padrão; n – nº de réplicas;

Observando-se a tabela 3.3, verifica-se que o lixiviado possui uma elevada condutividade elétrica que se poderá dever à presença de uma elevada concentração de sais de potássio e sódio que estão presentes em concentrações elevadas no lixiviado. A elevada concentração de cloretos poderá indicar que esses sais existem maioritariamente na forma de cloretos de sódio e potássio. Os valores de azoto amoniacal, pH e razão CBO/CQO são indicativos de que é um lixiviado proveniente de um aterro estável [50,51,57,60,89,90], apesar do valor de CQO ser um pouco elevado. Observa-se que este lixiviado é rico em metais alcalinos e alcalino-terrosos, como o potássio, magnésio e sódio. Os restantes elementos estão presentes em concentrações relativamente reduzidas ou vestigiais. Concentrações semelhantes de K, Na e Mg foram também encontradas no estudo de Mahdavi *et al.* [60], onde foi analisado um lixiviado estável.



A concentração de ácidos húmicos, apesar de elevada, encontra-se bastante abaixo do CQO determinado. Tal facto poderá estar relacionado com os seguintes aspetos: o CQO corresponde à matéria orgânica total e não apenas à dissolvida, ou seja, foi determinado na matriz completa do lixiviado, enquanto os ácidos húmicos foram determinados após filtração do lixiviado que terá levado à remoção de matéria orgânica; também poderão estar presentes outras substâncias húmicas, como ácidos fúlvicos/húminas, ou substâncias recalcitrantes que não foram quantificadas.

### 3.3 Carvão comercial e carvões produzidos

#### 3.3.1 Rendimentos dos carvões produzidos

Na tabela 3.4 encontram-se os rendimentos dos carvões produzidos no presente trabalho. Não foi possível determinar o rendimento da amostra DSD-KOH.

Tabela 3.4 Rendimento mássico dos carvões desenvolvidos.

| Carvões              | DS-CO <sub>2</sub> | DSD-CO <sub>2</sub> | DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | DS-KOH |
|----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------|
| Rendimento<br>(%m/m) | 46,8               | 39,4                | 20,7                              | 15,4                               | 29,9   |

Os rendimentos dos carvões ativados derivados de lamas desmineralizadas são inferiores aos rendimentos dos carvões ativados derivados de lamas em “natura”. No caso dos carvões ativados fisicamente, o rendimento inferior da amostra DSD-CO<sub>2</sub> poderá estar relacionado, por um lado, com o facto do precursor ser a lama desmineralizada, mas também com a lavagem do carvão, pois o carvão DSD-CO<sub>2</sub> foi lavado com HCl e água, e o carvão DS-CO<sub>2</sub> apenas com água, resultando numa menor concentração de matéria inorgânica no carvão DSD-CO<sub>2</sub>.

No caso dos carvões ativados quimicamente, observa-se um menor rendimento para a amostra DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> relativamente à amostra DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A justificação poderá ser a mesma apresentada para os carvões ativados com CO<sub>2</sub>.

Também é importante referir que menores rendimentos conduzem geralmente ao aumento da porosidade e área superficial dos carvões [91].

#### 3.3.2 Análise Elementar e teor de cinzas

Na tabela 3.5 encontram-se os resultados da análise elementar e da determinação do teor de cinzas nos carvões desenvolvidos e no carvão comercial em estudo no presente trabalho.

Tabela 3.5 Análise elementar e teor de cinzas (em % m/m) das amostras de carvão.

| Carvões   | C    | H    | N    | S    | O <sup>c</sup> | Cinzas                   |
|-----------|------|------|------|------|----------------|--------------------------|
| BDH       | 67,6 | 2,74 | 0,31 | 0,14 | 25,2           | 4,06 ± 0,38 <sup>a</sup> |
| DS-CO2    | 17,3 | 0,26 | 1,00 | 5,50 | N/D            | 81,5 <sup>b</sup>        |
| DSD-CO2   | 44,4 | 0,59 | 2,24 | 0,58 | 6,72           | 45,5 <sup>b</sup>        |
| DS-K2CO3  | 44,2 | 0,73 | 2,17 | 0,61 | N/D            | 75,9 ± 0,01 <sup>a</sup> |
| DSD-K2CO3 | 64,5 | 0,22 | 0,00 | 0,57 | N/D            | 57,8 <sup>b</sup>        |
| DS-KOH    | 22,5 | 1,13 | 0,03 | 21,1 | N/D            | 94,0 <sup>b</sup>        |
| DSD-KOH   | 44,1 | 0,78 | 2,17 | 0,71 | 1,92           | 50,4 <sup>b</sup>        |

<sup>a</sup> ASTM D1762-84; <sup>b</sup>TGA; <sup>c</sup> O = 100 – (C + H + N + S + Cinzas); N/D – não determinado

O carvão comercial BDH apresenta o maior teor de carbono relativamente aos carvões desenvolvidos, uma vez que provavelmente é derivado de precursores ricos em carbono e com baixo teor de matéria mineral. Contudo, o teor de carbono do material DSD-K2CO3 é comparável ao do carvão comercial. No entanto, o carvão DSD-K2CO3 apresenta um teor de cinzas bastante superior ao do carvão comercial, pois foi produzido a partir das lamas desmineralizadas que apresentam ainda um teor considerável de matéria inorgânica que ficou retida no carvão resultante.

Regra geral, os carvões derivados das lamas desmineralizadas (DSD-CO2, DSD-K2CO3 e DSD-KOH) apresentam um teor de carbono superior aos carvões derivados das lamas originais (DS-CO2, DS-K2CO3 e DS-KOH) e menor teor de cinzas, como seria de esperar devido ao procedimento de desmineralização e de lavagem dos carvões. Sierra *et al.* [86] já haviam observado que a desmineralização das lamas antes da ativação física favorece a ocorrência das reações de carbonização durante a ativação com CO<sub>2</sub>, levando a um aumento do teor de carbono no produto final.

De realçar que os teores de cinzas, determinados por TGA, poderão estar sobrestimados pois a técnica utiliza uma pequena quantidade de amostra (5–20 mg), e dada a heterogeneidade destes materiais, poderá haver um erro associado significativo. Por outro lado, também a análise elementar poderá não refletir a composição real da amostra, pois também esta técnica utiliza quantidades muito reduzidas de amostra (cerca de 2 mg). Estes fatores poderão ter contribuído para que o cálculo do oxigénio pelo balanço mássico não ser possível em alguns casos.

É de notar que o carvão DS-KOH tem uma elevada quantidade de enxofre comparativamente aos restantes carvões. Foi observado no final da ativação que este material apresentava uma cor acastanhada (figura 3.3), que pode ser indicativo de acentuada oxidação durante a ativação [91], que pode ter promovido a formação de sulfatos, concentrando o enxofre inicialmente presente na lama original. Os minerais presentes na lama original, juntamente com o KOH, podem ter promovido esta oxidação de forma significativa. A amostra DS-KOH foi apenas lavada com água após a ativação, enquanto a amostra DSD-KOH foi lavada com HCl e, como tal, a lavagem apenas com água poderá não ter sido eficiente na remoção dos sulfatos.



Figura 3.3 Carvão DS-KOH após ativação.

### 3.3.3 Caracterização Textural – isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K

Os parâmetros texturais dos carvões produzidos no presente trabalho e do carvão comercial BDH, obtidos através das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, a uma temperatura de 77 K, encontram-se na tabela 3.6.

Tabela 3.6 Parâmetros texturais dos carvões produzidos no presente trabalho e do carvão comercial.

|                                     | <b>BDH</b> | <b>DS-CO<sub>2</sub></b> | <b>DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> | <b>DS-KOH</b> | <b>DSD-CO<sub>2</sub></b> | <b>DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> | <b>DSD-KOH</b> |
|-------------------------------------|------------|--------------------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------|--|----------------|
| $S_{BET}$<br>(m <sup>2</sup> /g)    | 914        | 138                      | 257                                   | 120           | 319                       | 950                                    | 638            |
| $V_{total}$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 0,828      | 0,132                    | 0,313                                 | 0,213         | 0,187                     | 0,743                                  | 0,596          |
| $V_{micro}$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 0,174      | 0,03                     | 0,04                                  | 0,001         | 0,105                     | 0,260                                  | 0,054          |
| $V_{meso}$<br>(cm <sup>3</sup> /g)  | 0,654      | 0,102                    | 0,273                                 | 0,212         | 0,082                     | 0,483                                  | 0,542          |

Os carvões derivados das lamas desmineralizadas apresentam áreas superficiais específicas mais elevadas do que os restantes carvões. Estudos prévios já tinham demonstrado a vantagem da desmineralização das lamas, ou dos carvões derivados de lamas, na obtenção de áreas específicas elevadas [8,83,86,92]. Em particular, Ros *et al.* [92] demonstraram que a lavagem com HCl, antes da ativação, é mais eficiente do que após a ativação. De facto, após pirólise/ativação, os minerais ficam mais estáveis e imobilizados na matriz carbonácea e a sua remoção torna-se mais difícil. A remoção de parte da matéria inorgânica no precursor faz com que a matéria orgânica fique mais disponível para ser “atacada” pelos agentes de ativação, gerando-se maior porosidade [93]. É também evidente que, de forma geral, os carvões ativados quimicamente apresentam áreas específicas superiores relativamente aos carvões ativados fisicamente, uma vez que a ativação química em lamas, em

particular com agentes alcalinos, apresenta maior eficiência no desenvolvimento da porosidade e, consequentemente, na promoção de áreas superficiais específicas maiores [8,92]. Observa-se uma exceção para o carvão DS-KOH que apresenta uma área superficial específica inferior à do carvão DS-CO<sub>2</sub>; tal poderá dever-se ao elevado teor de cinzas que o carvão ativado com KOH apresenta, podendo existir um acentuado bloqueio dos poros desenvolvidos.

O carvão comercial BDH caracteriza-se por ser um material essencialmente mesoporoso, pois é utilizado principalmente para a remoção de cor e matéria orgânica de efluentes líquidos, parâmetros estes normalmente associados a moléculas de grandes dimensões. Todos os carvões, à exceção da amostra DSD-CO<sub>2</sub>, apresentam um volume mesoporoso superior ao microporoso, sendo uma mais-valia para a aplicação que se pretende neste trabalho: remoção de ácidos húmicos, as quais são moléculas de grandes dimensões. É conhecido que a ativação física com CO<sub>2</sub> gera, normalmente, microporos bastante estreitos [94].

O carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é o que apresenta características texturais mais próximas do carvão comercial, com uma área superficial e um volume microporoso ligeiramente superiores. O carvão DSD-KOH, apesar de apresentar uma área superficial inferior à do carvão comercial, é no conjunto dos carvões produzidos o que apresenta maior volume mesoporoso.

Aparentemente, o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (base fraca) apresenta maior eficiência como agente de ativação neste tipo de precursor comparativamente ao KOH (base forte), o que representa uma vantagem pois o carbonato de potássio é considerado mais “verde”, ou seja, menos corrosivo e tóxico que o KOH. Podemos assumir que o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, juntamente com os minerais presentes nas lamas, conseguiu gerar espécies que funcionaram como “template” de poros [95]. Este resultado não vai de encontro ao obtido por Villamil *et al.* [96], pois estes autores obtiveram áreas superficiais maiores numa lama ativada com KOH do que com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 850°C, no entanto, a uma temperatura de 650°C a área do carvão obtido com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi superior. É de realçar que as lamas utilizadas neste estudo são de diferentes origens [96].

As isotérmicas de adsorção-dessorção do azoto dos carvões desenvolvidos e do carvão comercial são apresentadas nas figuras 3.4 a 3.9.

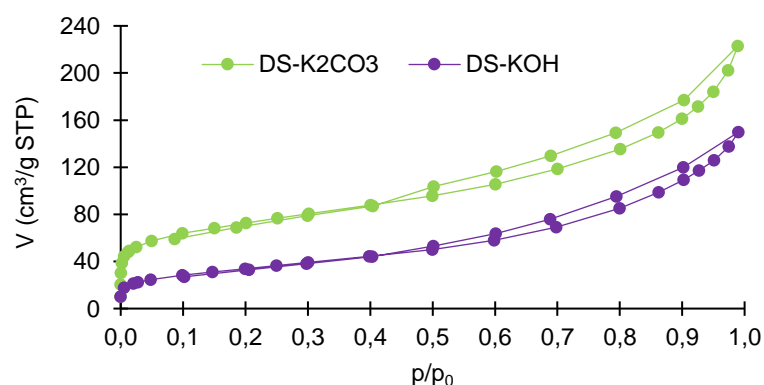


Figura 3.4 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto do DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DS-KOH.

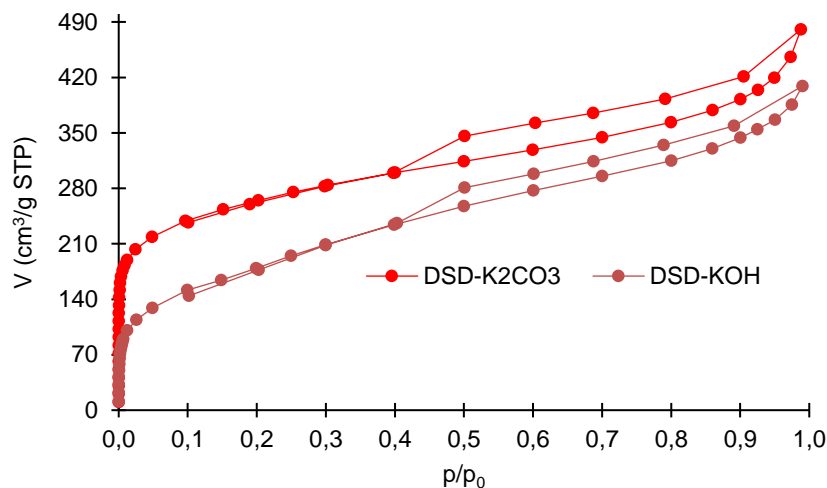


Figura 3.5 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-KOH.

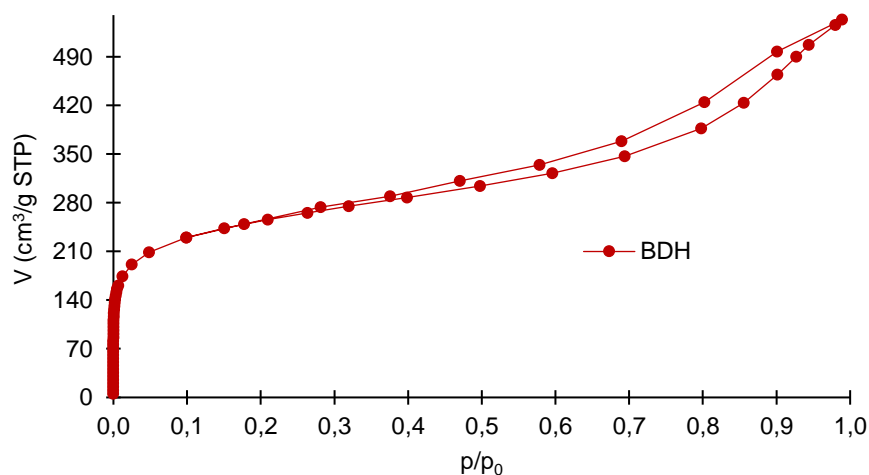


Figura 3.6 - Isotérmica de adsorção-dessorção de azoto do carvão comercial BDH.

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto (figuras 3.4, 3.5 e 3.6) apresentam perfis muito semelhantes, sendo uma mistura dos Tipos I e IV, ou seja, típicas de materiais que apresentam micro e mesoporos. Todas as figuras referidas anteriormente apresentam histereses do tipo H3, indicativas da presença de mesoporos e poros em fenda [36,97]. As figuras 3.4 e 3.5 apresentam as isotérmicas dos carvões derivados das lamas DS e DSD, respetivamente, mas de agentes de ativação diferentes. Assim, observa-se que os dois carvões derivados das lamas DS apresentam isotérmicas com o mesmo perfil, e o mesmo é observado para os dois carvões derivados das lamas DSD. No entanto, o volume total de azoto adsorvido dos carvões produzidos com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é superior ao dos carvões produzidos com KOH, que se traduz nas maiores áreas superficiais desses carvões.

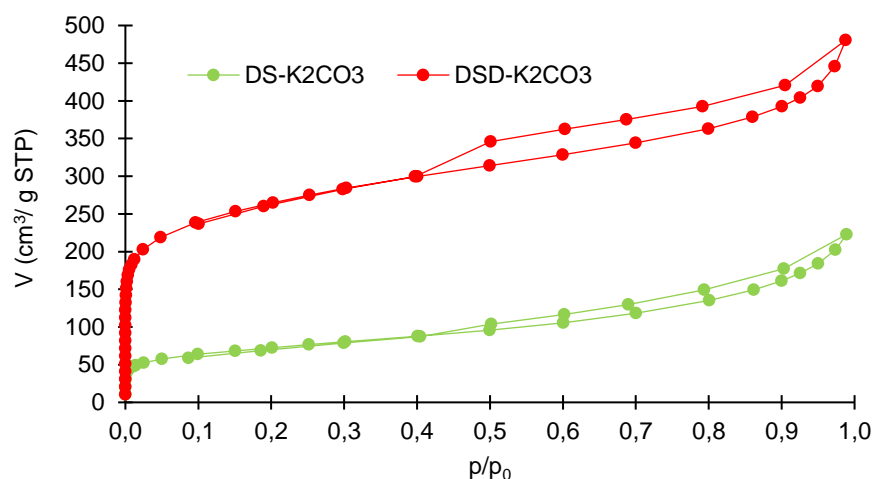


Figura 3.7 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

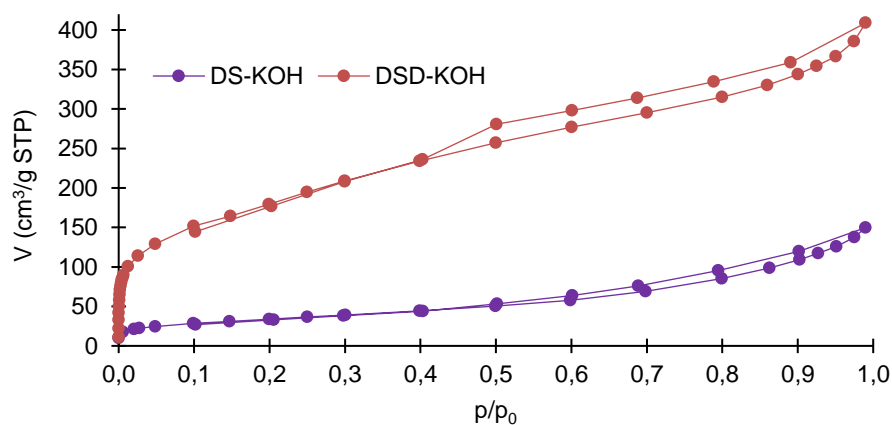


Figura 3.8 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões DSD-KOH e DS-KOH.

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto representadas nas figuras 3.7 e 3.8 também são uma mistura dos Tipos I e IV e apresentam uma histerese do Tipo H3, pelas mesmas razões explicadas anteriormente. No entanto, é de notar que utilizando o mesmo agente de ativação, mas precursores diferentes, obtêm-se perfis de isotérmicas bastante diferentes, sendo bastante evidente o maior desenvolvimento de porosidade nos carvões derivados das lamelas DSD.

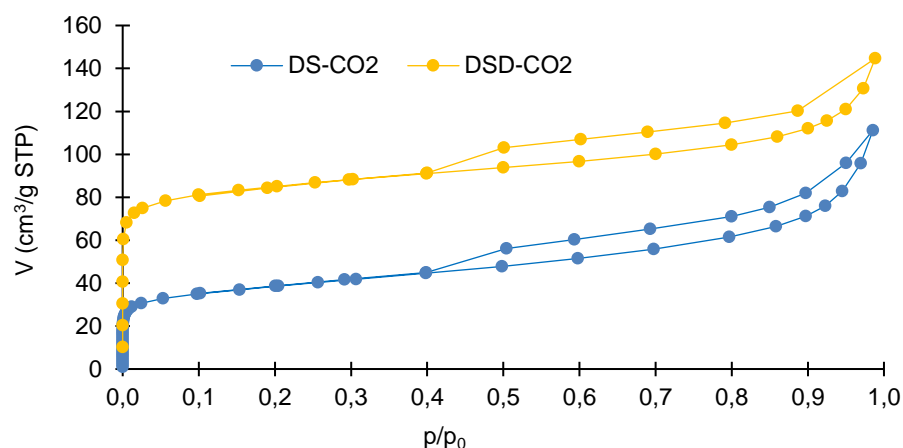


Figura 3.9 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões DS-CO2 e DSD-CO2.

Analisando a figura 3.9 é de notar que as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto também são uma mistura dos Tipos I e IV. No entanto, apresentam uma histerese do Tipo H4, característica de poros em fenda, mas mais estreitos [36,97]. Esta é uma característica normalmente obtida nas ativações com CO<sub>2</sub>. O perfil das isotérmicas é semelhante, no entanto o volume total de azoto adsorvido pelo carvão DSD-CO2 é superior ao do carvão DS-CO2, resultando numa maior área superficial.

### 3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas figuras 3.10 a 3.13 apresentam-se os resultados das análises termogravimétricas.

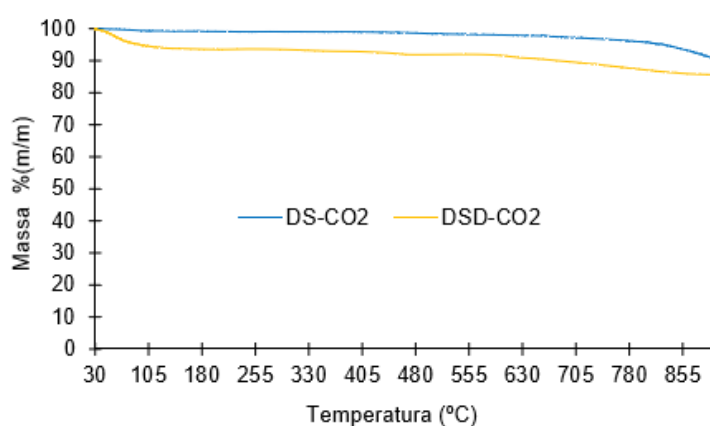


Figura 3.10 - Curvas termogravimétricas dos carvões DS-CO2 e DSD-CO2.

Através da análise da figura 3.10 é de notar que ambos os carvões apresentam uma boa estabilidade térmica até temperaturas elevadas. No entanto, o carvão DSD-CO2 apresenta uma perda

de massa superior à do carvão DS-CO<sub>2</sub>, devido ao facto de conter um teor de humidade superior. À temperatura de 900 °C, o carvão DS-CO<sub>2</sub> apresentou uma perda de massa total de 10%, enquanto o carvão DSD-CO<sub>2</sub> teve uma perda de massa total de 15%. É de realçar que o carvão DSD-CO<sub>2</sub> apresenta uma perda de massa mais relevante acima de 600 °C, enquanto o carvão DS-CO<sub>2</sub> apenas acima de 750 °C apresenta perda de massa significativa. A temperaturas elevadas assume-se que esteja a ocorrer a decomposição térmica de algumas espécies minerais.

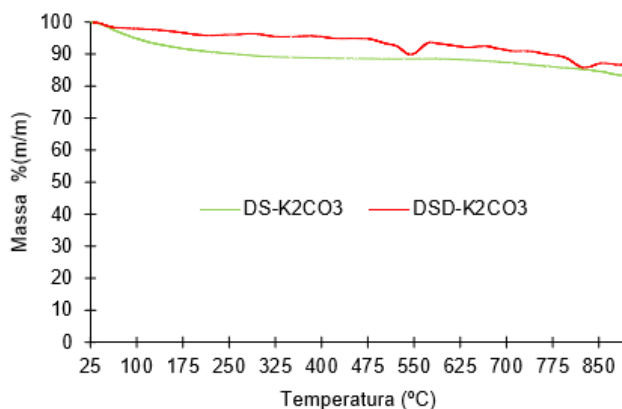


Figura 3.11 - Curvas termogravimétricas dos carvões DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Através da figura 3.11 observa-se que o carvão DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é ligeiramente mais estável comparativamente ao carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que apresenta uma curva bastante instável; tal poderá dever-se a alguma instabilidade do equipamento durante a execução da análise. O perfil de perda de massa com a temperatura é muito semelhante para as duas amostras e a perda de massa total é quase a mesma. À temperatura de 900 °C, o carvão DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> teve uma perda de massa total de 12%, enquanto o carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> teve uma perda de massa total de 10%.

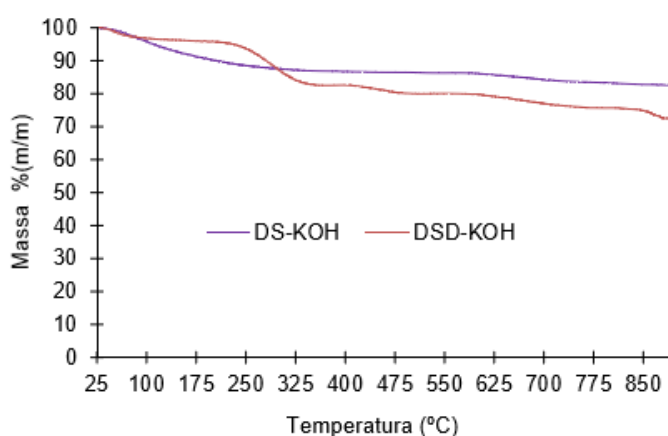


Figura 3.12 - Curvas termogravimétricas dos carvões DS-KOH e DSD-KOH.

Pela observação da figura 3.12 é de realçar que o carvão DS-KOH apresenta maior estabilidade térmica comparativamente ao carvão DSD-KOH, uma vez que este último apresenta um perfil de perda



de massa um pouco inconsistente. No intervalo de temperaturas de 230 °C a 340 °C, o carvão DSD-KOH apresenta uma perda abrupta de massa de 11%, o que é um indicativo de que este material possui ainda alguma matéria volátil na sua composição. Acima de 340 °C, o carvão DSD-KOH apresenta uma perda de massa progressiva até aos 900 °C, perdendo 28% da sua massa total. O carvão DS-KOH, por sua vez, apresenta uma perda de massa progressiva até aos 260 °C (cerca de 12%), mantendo-se estável depois até aos 600 °C, temperatura a partir da qual apresenta nova perda de massa até aos 900 °C. No total, este carvão perdeu 18% da sua massa.

Análises futuras, para se determinar as espécies minerais presentes nos carvões, irão ajudar a avaliar melhor as perdas de massa a temperaturas mais elevadas.

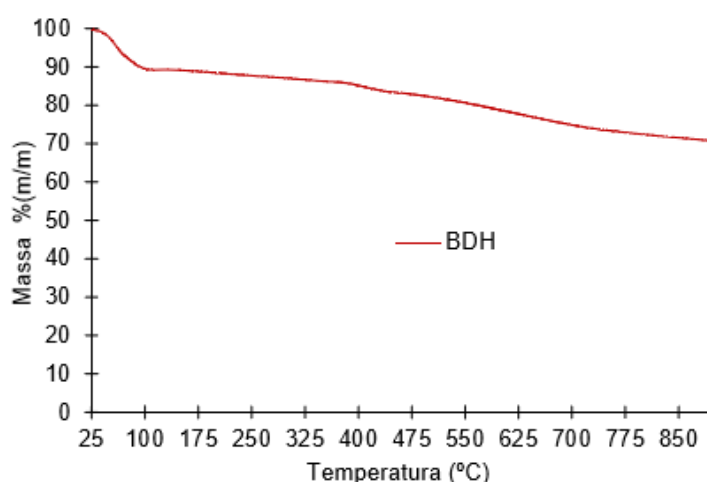


Figura 3.13 - Curva termogravimétrica do carvão BDH.

Analisando a figura 3.13 observa-se que o carvão comercial (BDH) não apresenta muita estabilidade térmica, pois tem uma perda de massa progressiva a partir de 100 °C até aos 900 °C, com uma perda de massa total de 28%. Dado o elevado teor de carbono e menor conteúdo de cinzas deste carvão (Tabela 3.5), seria de esperar uma curva diferente com um perfil mais estável, no entanto, este carvão apresenta um teor elevado de oxigénio (25,2%), pelo que pode ocorrer a decomposição de grupos oxigenados.

### 3.3.5 Determinação do pH no ponto de carga zero ( $pH_{pzc}$ )

Nas figuras 3.14 e 3.15 são apresentados os gráficos de determinação dos pH's no ponto de carga zero ( $pH_{pzc}$ ) do carvão comercial e dos carvões produzidos. A tabela 3.7 apresenta os valores de  $pH_{pzc}$  que foram obtidos através da interseção no eixo das abcissas da representação gráfica  $\Delta pH(pH_{inicial} - pH_{final})$  vs  $pH_{inicial}$ .

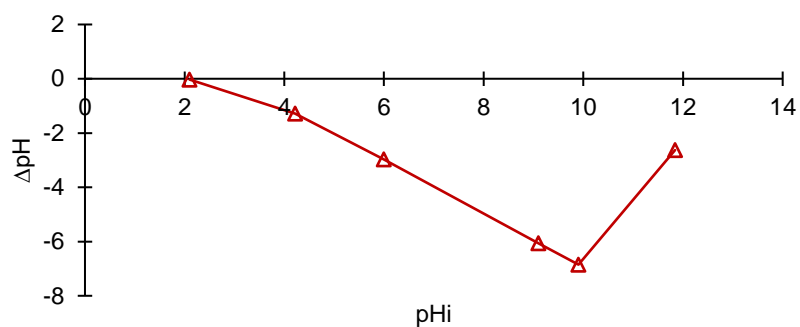


Figura 3.14 - pH<sub>pzc</sub> do carvão BDH.

Pela análise da figura 3.14 e tabela 3.7 conclui-se que o pH<sub>pzc</sub> do BDH é cerca de 2,0, sendo, portanto, um carvão bastante ácido. Pressupõe-se, assim, que a perda de massa que este carvão apresenta, a partir de 100 °C, pode estar associada à perda de grupos ácidos oxigenados.

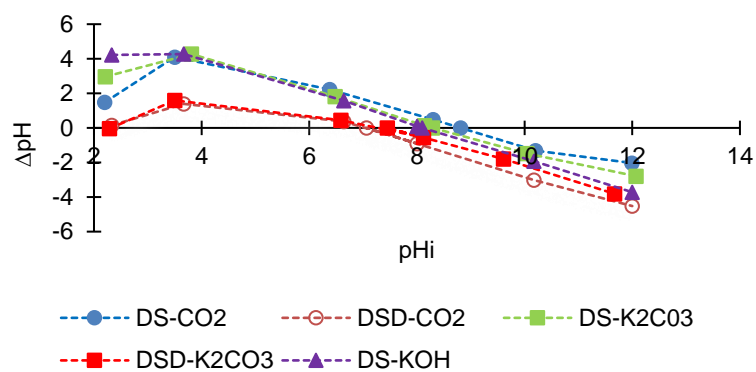


Figura 3.15 - pH<sub>pzc</sub> dos carvões desenvolvidos.

Tabela 3.7 Valores de pH<sub>PZC</sub> dos carvões produzidos no presente trabalho e do carvão comercial.

|                   | BDH | DS-CO2 | DSD-CO2 | DS-K2CO3 | DSD-K2CO3 | DS-KOH |
|-------------------|-----|--------|---------|----------|-----------|--------|
| pH <sub>PZC</sub> | 2,1 | 8,8    | 7,1     | 8,3      | 7,5       | 8,1    |

Pela análise da figura 3.15 e tabela 3.7 conclui-se que os pH<sub>pzc</sub> dos carvões desenvolvidos está entre 7,1 – 8,8, sendo todos de natureza básica. O carácter alcalino destes carvões poderá estar relacionado com os elevados teores de cinzas (Tabela 3.5). Não foi possível determinar o pH<sub>PZC</sub> da amostra DSD-KOH por limitação da quantidade de carvão.

### 3.4 Ensaios de adsorção utilizando a solução sintética de ácidos húmicos

#### 3.4.1 Reta de quantificação da solução de ácidos húmicos

Nas figuras 3.16 e 3.17 encontram-se as retas de calibração de ácidos húmicos (AH) para soluções a pH 9 e a pH 4, respetivamente.

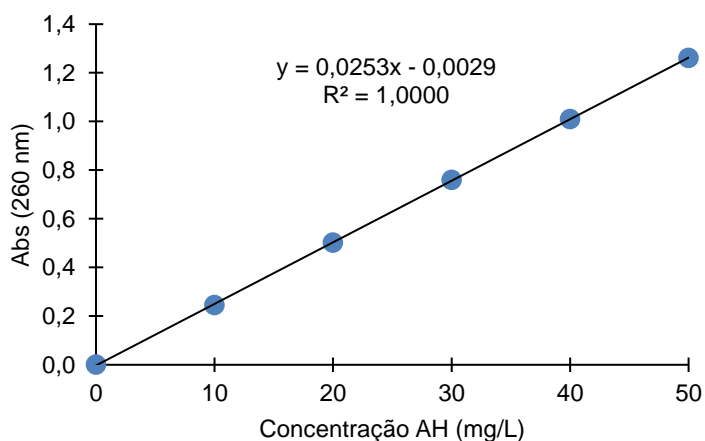


Figura 3.16 - Reta de calibração de AH a pH 9.

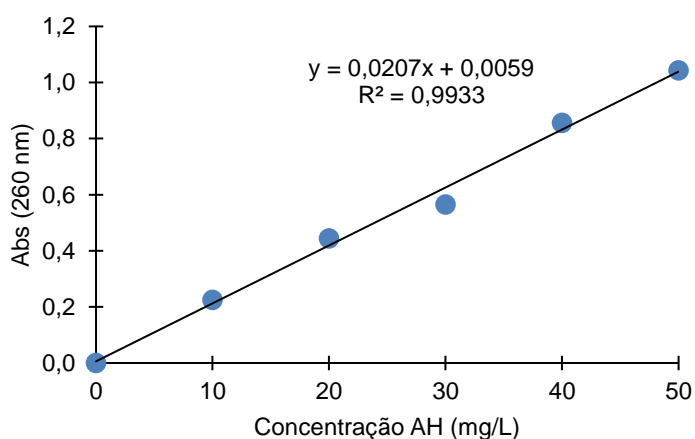


Figura 3.17 - Reta de calibração de AH a pH 4.

Observa-se que ambas as retas apresentam correlações bastante elevadas para a gama de concentrações estudada, pelo que se consideram adequadas para quantificar os AH entre 0 – 50 mg/L.

#### 3.4.2 Estudo do efeito da massa de carvão

Nas figuras 3.18 e 3.19 está representado o efeito da massa do carvão comercial na capacidade de adsorção e eficiência de remoção de AH, respetivamente.

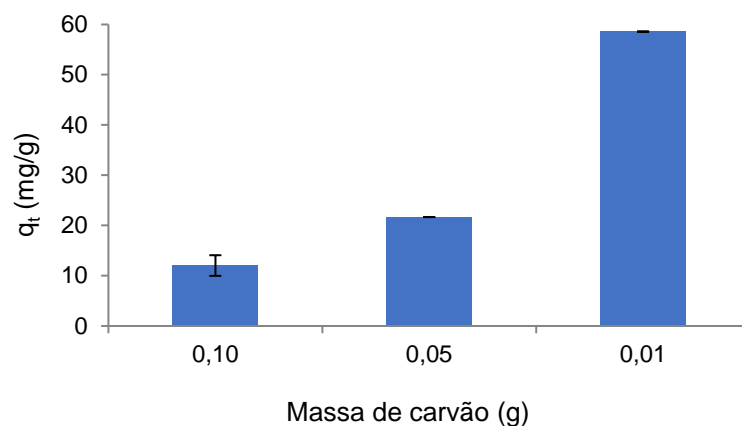


Figura 3.18 - Variação da capacidade de adsorção dos AH em função de diferentes massas de carvão BDH.

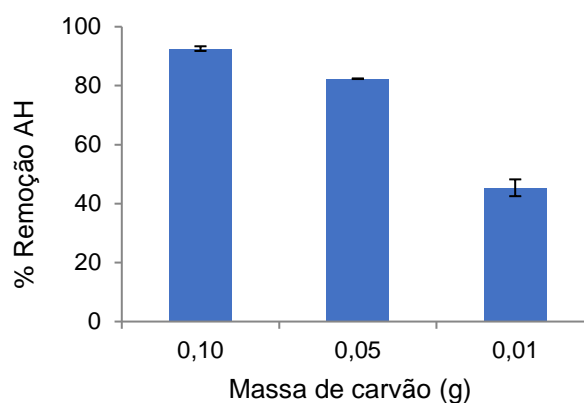


Figura 3.19 - Variação da eficiência de remoção dos AH em função de diferentes massas de carvão BDH.

Analisando a figura 3.18 observa-se que quanto menor a massa de carvão maior é capacidade de adsorção do carvão; isto deve-se ao facto da quantidade de ácidos húmicos se manter sempre a mesma e a quantidade de massa de carvão diminuir. É notório que, com 0,01 g de carvão, a capacidade de adsorção é bastante superior, cerca de 60 mg/g, relativamente às outras massas de carvão em que as capacidades de adsorção que se atingem são de 12,0 mg/g e 21,7 mg/g. Por este motivo, foi seleccionada a massa de 0,01 gramas para os restantes ensaios de adsorção.

Observando a figura 3.19 é notório que quanto maior a massa do carvão, maior é a eficiência de remoção, como seria de esperar. Isto deve-se à relação de proporcionalidade direta entre a quantidade de massa de carvão e o número de sítios ativos presentes no carvão acessíveis para que ocorra a adsorção. Apesar da percentagem de remoção ser de 92,6% para a massa de 0,1 g e 82,4 % para a massa de 0,5 g, foi seleccionada a massa de 0,01 g com uma percentagem de remoção de 45,4%, como referido. É de notar que apesar de corresponder à percentagem de remoção mais baixa, é um resultado bastante positivo tendo em conta que corresponde à menor massa de carvão.

### 3.4.3 Estudo do efeito do pH

Nas figuras 3.20 e 3.21 apresenta-se o efeito do pH na capacidade de adsorção e eficiência de remoção dos AH com o carvão comercial. Não se encontra representado o resultado para pH inicial 3, pois observou-se que com o ajuste do pH do meio ocorria precipitação, isto é, a formação de matéria coloidal de ácidos húmicos.

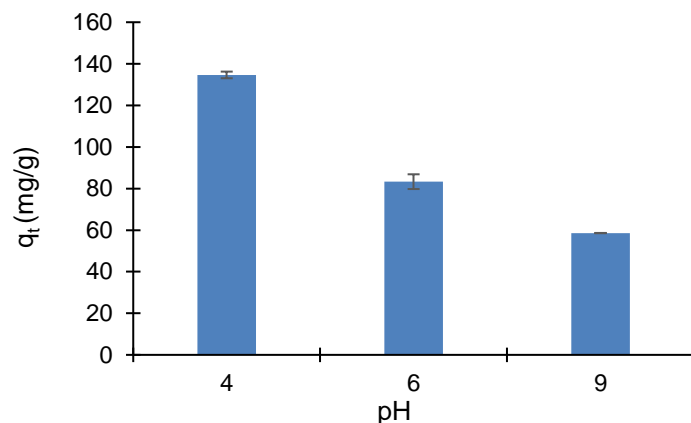


Figura 3.20 - Variação da capacidade de adsorção dos AH em função de diferentes valores de pH iniciais do meio para o carvão BDH.

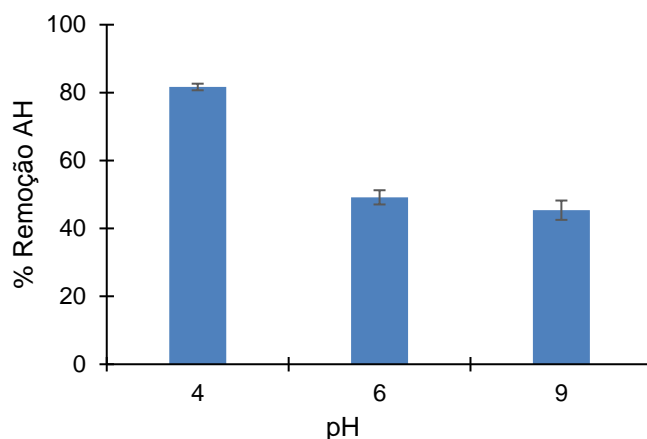


Figura 3.21 - Variação da eficiência remoção dos AH em função de diferentes valores de pH iniciais do meio para o carvão BDH.

As figuras 3.20 e 3.21 mostram que a capacidade de adsorção e eficiência de remoção a pH 4 são superiores relativamente aos outros valores de pH. No entanto, é um facto conhecido que em meio ácido os grupos fenólicos e carboxílicos dos ácidos húmicos ficam protonados, aumentando a atração entre os grupos devido a ligações por pontes de hidrogénio, e as moléculas assumem uma estrutura pseudo-micelar, formando agregados e por fim precipitados [24,98]. Assim, a elevada remoção observada a pH 4 poderá ter sido devida a precipitação do meio e não a adsorção. Também a pH 6

pode ter existido uma mistura dos 2 mecanismos (precipitação e adsorção), pois o efeito de aglomeração inicia-se a pH neutro [98]. A figura 3.22 apresenta o espectro UV-Vis da solução padrão de ácidos húmicos a pH 6, sendo possível observar o aparecimento de uma banda ao comprimento de onda de 300 nm, confirmando assim a modificação das moléculas presentes na solução em função do pH.

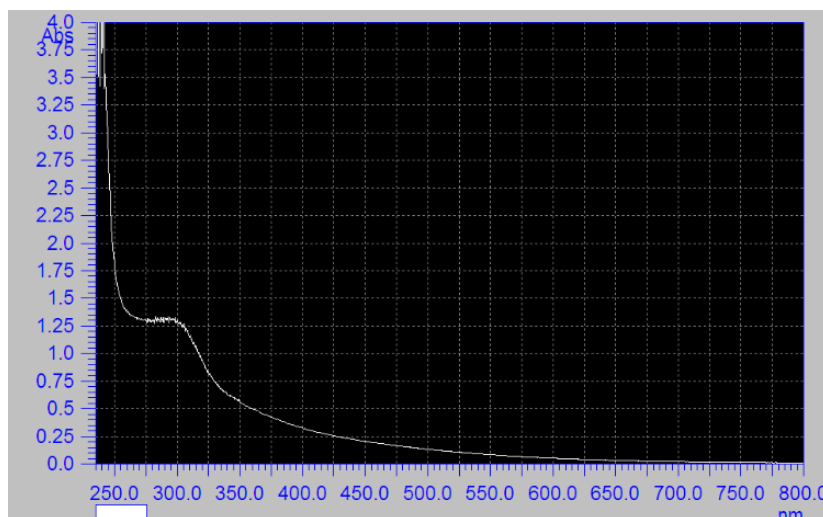


Figura 3.22 - Espectro da solução de AH (50 mg/L), a pH 6.

Considerando que o pH da amostra de lixiviado que se pretende tratar tem um valor de 8,75 (Tabela 3.3), e que se pretende estudar a remoção por adsorção e não por precipitação, foi selecionado um pH inicial de 9 para os estudos seguintes.

#### *3.4.4 Ensaios preliminares aos carvões produzidos*

Nas figuras 3.23 e 3.24 estão representados os resultados dos ensaios preliminares de adsorção com a solução sintética de ácidos húmicos, para se avaliar a capacidade de adsorção e eficiência de remoção de AH com os carvões desenvolvidos e o carvão comercial.

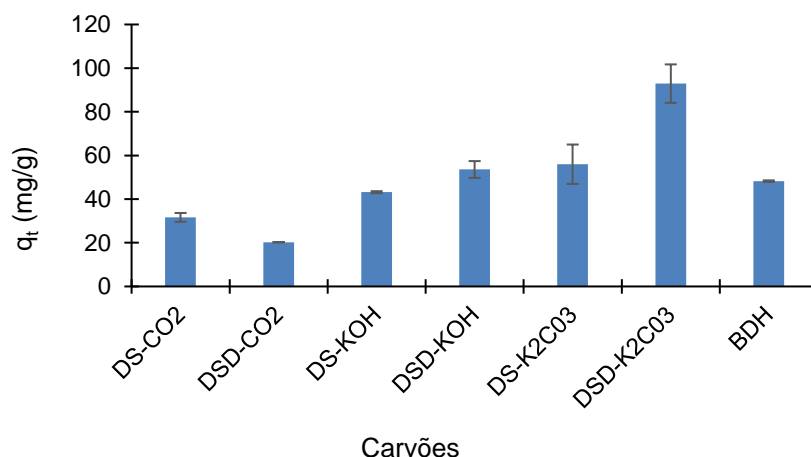


Figura 3.23 – Comparação da capacidade adsorção de AH dos carvões produzidos com o carvão comercial.

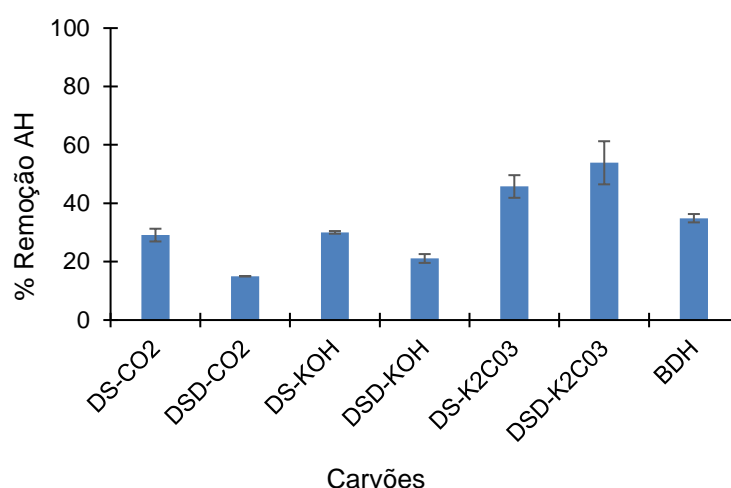


Figura 3.24 - Comparação da eficiência de remoção de AH com os carvões produzidos com o carvão comercial.

Observando as figuras 3.23 e 3.24 é de notar que os carvões com desempenho comparável ou mesmo superior ao do carvão comercial, relativamente à capacidade de adsorção, foram os carvões DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DSD-KOH e DS-KOH, ou seja, todos os carvões derivados de ativação química. O carvão comercial apresentou uma capacidade de adsorção de 48,2 mg/g, e os carvões DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DSD-KOH e DS-KOH apresentaram capacidades de adsorção de 60,0, 92,9, 53,6 e 43,2 mg/g, respetivamente. A elevada capacidade de adsorção do carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> poderá estar relacionada com a sua área superficial, que era ligeiramente superior à do carvão comercial, mas também à sua química de superfície. No caso do carvão DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a sua área superficial era significativamente menor que a do carvão comercial, por isso a sua capacidade de adsorção poderá dever-se essencialmente à sua química de superfície. O mesmo raciocínio poderá ser aplicado para os

carvões resultantes da ativação com KOH. De referir que todos os carvões ativados quimicamente apresentaram volumes mesoporosos significativos, que também podem ter ajudado na acomodação das moléculas volumosas de AH. O elevado teor de cinzas destes carvões representa um elevado conteúdo de minerais, provavelmente ricos em Zn e Ca, pois estes eram os metais dominantes nas lamas usadas como precursor (Tabela 3.2). Assim, estes catiões poderão ter desempenhado um papel relevante na remoção dos AH. No caso dos carvões ativados com CO<sub>2</sub>, apesar do seu elevado conteúdo inorgânico e área superficial significativa (319 m<sup>2</sup>/g, no caso do carvão DSD-CO<sub>2</sub>), estes apresentavam um baixo volume mesoporoso que pode ter determinado o seu desempenho mais fraco.

Dado o melhor desempenho dos carvões DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> relativamente ao carvão comercial BDH, estes foram selecionados para o estudo da cinética e isotérmica de adsorção. A discussão do mecanismo de adsorção associado a estes carvões será aprofundada nas secções seguintes.

### 3.4.5 Cinéticas de adsorção dos carvões selecionados nos ensaios preliminares

Nas figuras 3.25 e 3.26 estão representadas a capacidade de adsorção e eficiência de remoção de AH com os carvões DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e BDH, em função do tempo de contacto.

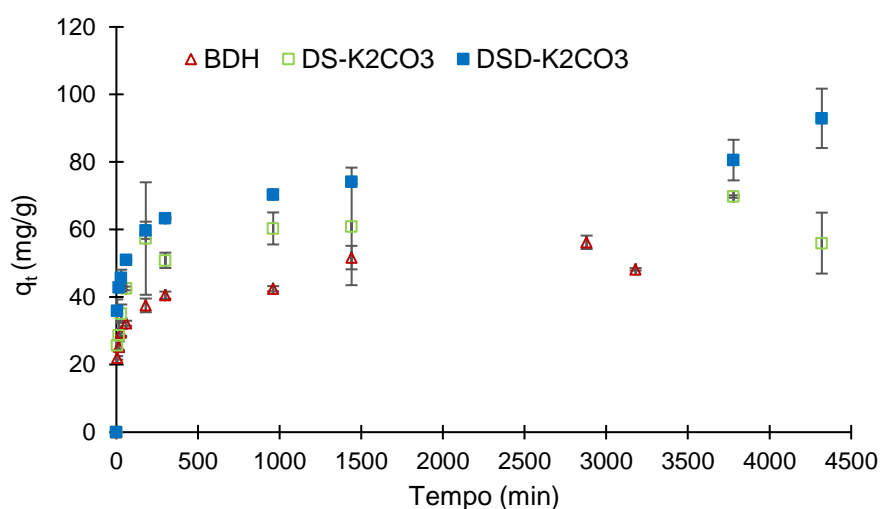


Figura 3.25 - Curva cinética de adsorção de AH com os carvões DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e BDH.



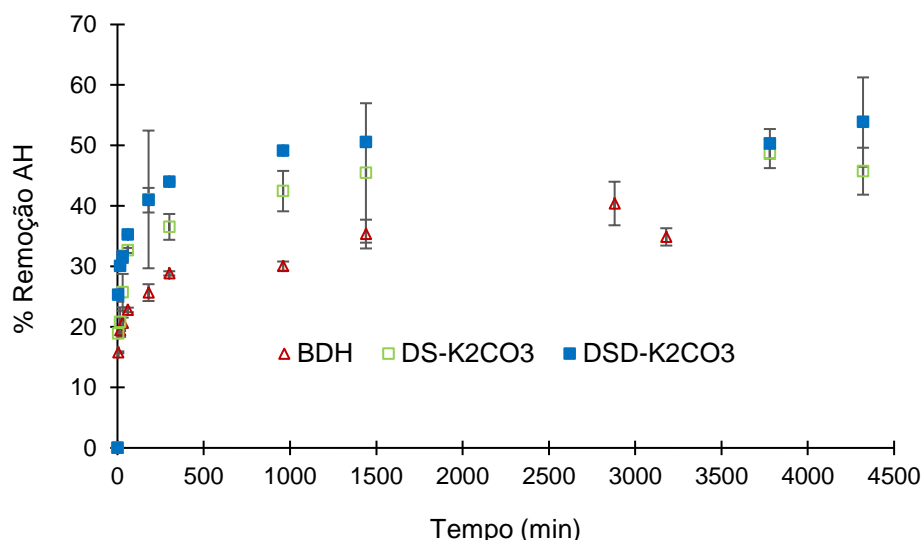


Figura 3.26 - Variação da eficiência de remoção de AH em função do tempo de contacto, relativamente aos carvões DS-K2CO3, DSD-K2CO3 e BDH.

Pela observação das figuras 3.25 e 3.26, confirma-se a elevada capacidade de adsorção e eficiência de remoção de AH para o carvão DSD-K2CO3, ao longo do tempo. O carvão DS-K2CO3 apresenta uma capacidade de adsorção comparável à do carvão BDH, no equilíbrio. No entanto, o carvão comercial atinge o equilíbrio por volta dos 960 min, enquanto os dois carvões derivados das lamas necessitam de mais tempo para atingir o equilíbrio. O carvão DS-K2CO3 atinge o equilíbrio por volta dos 1440 min (24 h), e o carvão DSD-K2CO3 parece atingir um patamar ou um pseudoequilíbrio aos 1440 min. No entanto, a capacidade de adsorção deste último carvão volta a aumentar a partir dos 3780 min, atingindo a máxima capacidade de adsorção (92,9 mg/g) ao fim de 72 h. A cinética mais rápida do carvão comercial deverá estar associada ao elevado volume mesoporoso deste carvão (Tabela 3.6).

É de notar a presença de desvios-padrão significativos associados aos pontos experimentais das cinéticas de adsorção dos carvões DSD-K2CO3 e DS-K2CO3. Tal poderá estar relacionado com a heterogeneidade da matriz destes carvões derivados de lamas de ETAR. A homogeneidade da matéria-prima terá que ser estudada em futuros trabalhos.

Apesar da sua área superficial ser apenas de 257 m<sup>2</sup>/g, o carvão DS-K2CO3 revelou ter capacidades de adsorção comparáveis às do carvão comercial e, por sua vez, apesar do carvão DSD-K2CO3 ter propriedades texturais semelhantes às do carvão comercial, a sua capacidade de adsorção foi quase o dobro. Como já referido, o elevado conteúdo inorgânico destes carvões, provavelmente enriquecido com Zn, Ca, Cr, Mg e Ni presentes nas lamas (Tabela 3.2), terá favorecido a formação de espécies entre estes elementos metálicos e as moléculas de ácidos húmicos. A capacidade de interação entre os grupos funcionais dos ácidos húmicos (grupos hidroxílicos, carboxílicos, carbonilos) e cátions encontra-se bem estabelecida [24,99,100]. von Wandruszka propôs o seguinte mecanismo de complexação para os cátions dos grupos I e II da tabela periódica [101]: inicialmente, a interação entre as moléculas de AH e cátions metálicos é inteiramente eletrostática e os cátions movem-se para

os sítios mais favoráveis termodinamicamente; este processo vai formando complexos esféricos de AH-catiões. Esta interação depende do tipo e da concentração dos catiões metálicos e da concentração de AHs, observando-se o efeito de formação de pseudo-micelas que ocorre a pHs ácidos também para elevadas concentrações de catiões metálicos. No entanto, dependendo do pH do meio, se os grupos funcionais das moléculas de AH estiverem protonados, o mecanismo será de troca iônica entre os íons  $H^+$  e os catiões metálicos. No caso dos catiões de metais pesados como o  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , o mecanismo parece ser, principalmente, a complexação e formação de quelatos [101]. No caso do carvão BDH, a sua capacidade de adsorção de AH parece ter sido principalmente determinada pela sua elevada área superficial ( $914\text{ m}^2/\text{g}$ ), e volume mesoporoso superior. Olhando para a química de superfície deste carvão, observamos que era essencialmente um carvão ácido com um  $pH_{PZC}$  de 2.1 (Tabela 3.7). O ensaio de remoção dos AH foi realizado com um pH da solução de cerca de 9,0, o que significa que este carvão apresenta a superfície com muitas cargas negativas. A este pH, os grupos carboxílicos dos ácidos húmicos encontram-se dissociados, mas parte dos grupos fenólicos ainda deverão estar protonados ( $pK_a \approx 9 - 10$ ), portanto deverá ter ocorrido repulsão eletrostática entre os grupos carboxílicos desprotonados e as cargas negativas à superfície do carvão, que poderão ter contribuído para a sua capacidade de adsorção mais baixa. Outros mecanismos associados à remoção dos ácidos húmicos com este carvão comercial poderão ter sido ligações por pontes de H entre os grupos funcionais das moléculas e dos grupos funcionais à superfície do carvão e interações  $\pi - \pi$  entre os anéis aromáticos do adsorvente e adsorbato [57].

Realizaram-se ajustes aos dados cinéticos experimentais para cada carvão, aplicando-se os modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem não-lineares. A tabela 3.8 apresenta os coeficientes de correlação bem como os parâmetros cinéticos obtidos para cada modelo.

Tabela 3.8 Coeficientes de correlação e parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

| Carvão                             | Pseudo 1ª Ordem |                       |                     | Pseudo 2ª Ordem |                                 |                     |
|------------------------------------|-----------------|-----------------------|---------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------|
|                                    | $R^2$           | $k_1$<br>( $h^{-1}$ ) | $q_e$<br>( $mg/g$ ) | $R^2$           | $k_2$<br>( $g.mg^{-1}.h^{-1}$ ) | $q_e$<br>( $mg/g$ ) |
| BDH                                | 0,8007          | 2,899                 | 44,62               | 0,8766          | 0,097                           | 46,65               |
| DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 0,8821          | 2,222                 | 58,12               | 0,9245          | 0,063                           | 60,14               |
| DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0,7737          | 3,106                 | 70,74               | 0,8573          | 0,065                           | 74,07               |

Como se pode ver na tabela 3.8, os coeficientes de correlação são superiores para todos os carvões no ajuste ao modelo de pseudo 2ª ordem, sendo indicativo de que o mecanismo de adsorção poderá ser quimissorção. O ajuste mais fraco pode ser observado para os dados cinéticos do carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pois, como se pode observar na figura 3.27, a cinética deste carvão parece não estar ainda no equilíbrio ou ser em multietapa. Provavelmente, os catiões metálicos deste carvão necessitam de mais tempo para estarem disponíveis para interagir com os ácidos húmicos. Confirma-se que o carvão comercial apresenta uma constante cinética superior. As constantes cinéticas dos carvões DS-

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> são praticamente iguais, apesar do carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentar um volume mesoporoso maior que o da amostra DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

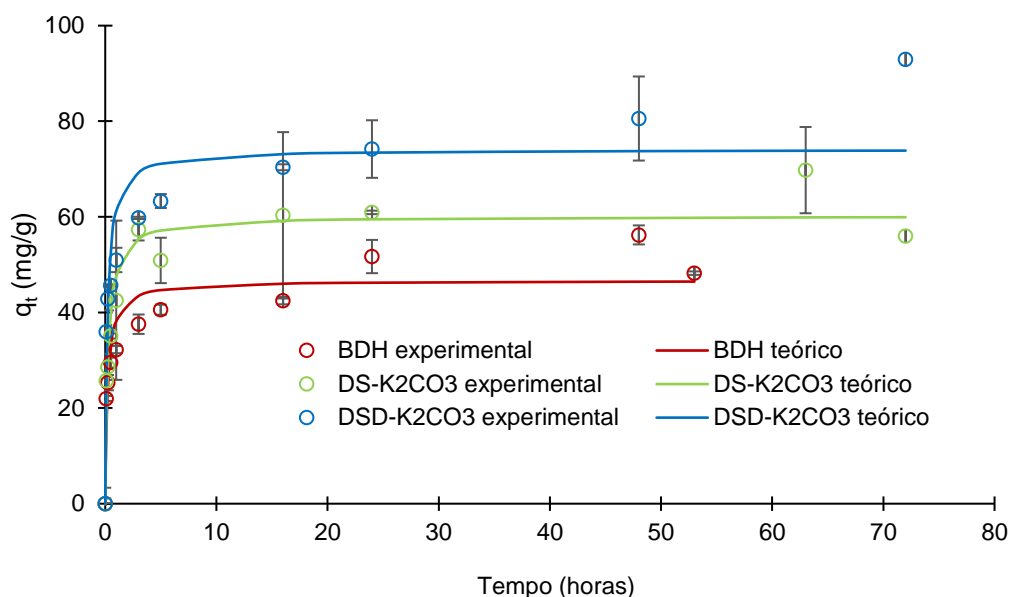


Figura 3.27 - Modelo cinético de pseudo 2ª ordem não linear ajustado aos dados experimentais dos carvões selecionados.

### 3.4.6 Isotérmicas de adsorção dos carvões selecionados nos ensaios preliminares

As isotérmicas de adsorção experimentais obtidas para cada um dos carvões (figura 3.28) foram ajustadas aos modelos de Langmuir (monocamada) e Freundlich (multicamada). Na tabela 3.9 estão apresentados os coeficientes de correlação, bem como os parâmetros obtidos através do ajuste dos respectivos modelos na forma não-linear.

Tabela 3.9 Coeficientes de correlação e parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

| Carvão                             | Langmuir       |                         |                       | Freundlich     |                    |          |
|------------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|----------|
|                                    | R <sup>2</sup> | q <sub>max</sub> (mg/g) | K <sub>L</sub> (L/mg) | R <sup>2</sup> | K <sub>F</sub> (*) | n (adim) |
| BDH                                | 0,9624         | 78,2                    | 0,060                 | 0,9465         | 11,2               | 2,34     |
| DS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 0,9113         | 84,0                    | 0,078                 | 0,9337         | 16,2               | 2,74     |
| DSD-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0,9987         | 116,0                   | 0,077                 | 0,9900         | 17,2               | 2,27     |

\*(mg<sup>1-1/n</sup> L<sup>1/n</sup>g<sup>-1</sup>); adim – adimensional

Analisando a tabela 3.9 observa-se um maior coeficiente de correlação com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, exceto para a isotérmica do carvão DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> onde o ajuste é ligeiramente melhor com o modelo de Freundlich. No entanto, deve-se realçar que o ajuste da isotérmica do carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ao modelo de Freundlich também apresenta um ajuste bastante

bom. Estes resultados indicam que a adsorção de ácidos húmicos com o carvão comercial terá ocorrido principalmente em monocamada e que os centros ativos de adsorção são uniformes e homogêneos. No caso dos dois carvões derivados das lamas, poderá ter ocorrido uma mistura de adsorção em monocamada e multicamada, e ambos os carvões deverão apresentar sítios ativos de adsorção com alguma heterogeneidade.

Comparando as constantes de Langmuir, observa-se maior afinidade das moléculas de ácidos húmicos para os sítios ativos dos carvões derivados das lamas, o que se traduz depois em capacidades de adsorção máximas superiores, quando se compara com o carvão comercial.

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho com outros resultados já publicados na literatura (Tabelas 1.5 e 1.6), observa-se que, de um modo geral, a capacidade de adsorção atingida com o carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é comparável ou ultrapassa largamente as capacidades de adsorção atingidas com outro tipo de adsorventes, inclusivamente carvões ativados comerciais, materiais cristalinos derivados de argilas e carvões derivados de resíduos como lamas e pneus usados [55][56].

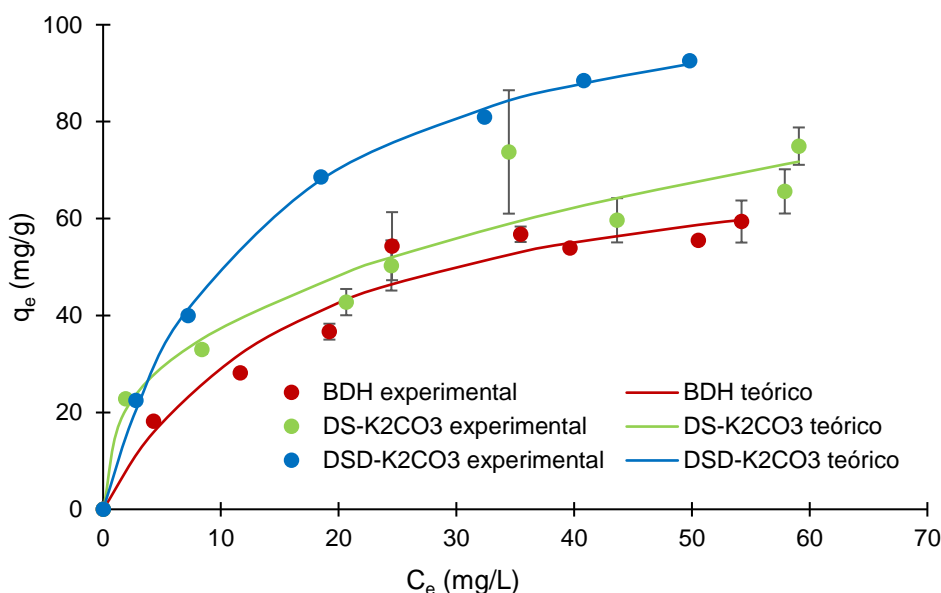


Figura 3.28 Isotérmicas de adsorção dos ácidos húmicos para os carvões selecionados. BDH e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – modelo de Langmuir; DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - modelo de Freundlich.

### 3.4.7 Aplicação dos carvões ao lixiviado de aterro sanitário

Nas figuras 3.29 e 3.30 estão representadas as capacidades de adsorção e eficiências de remoção de ácidos húmicos no lixiviado do aterro sanitário e na solução sintética de ácidos húmicos, para os carvões selecionados nos ensaios preliminares.

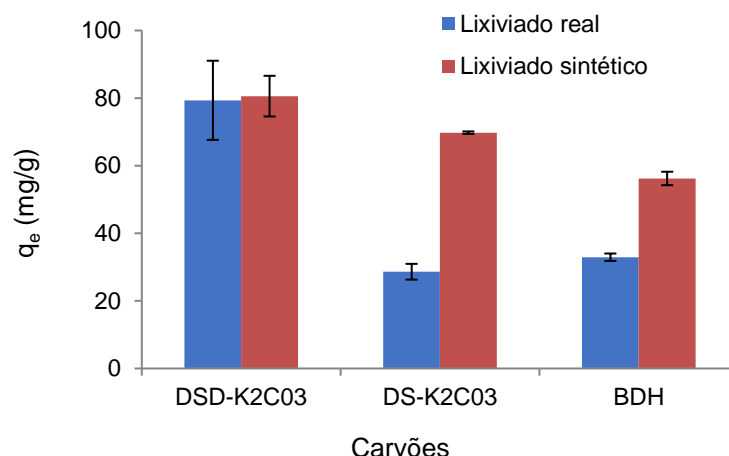


Figura 3.29 - Variação da capacidade de adsorção no lixiviado de aterro e no lixiviado sintético (solução de ácidos húmicos) com os carvões selecionados nos ensaios preliminares.

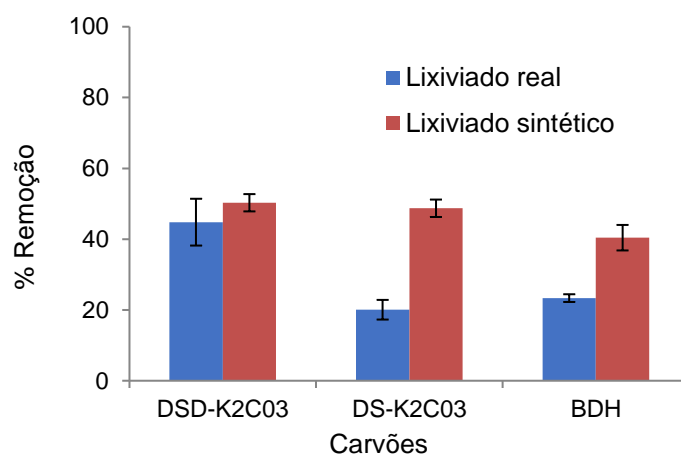


Figura 3.30 - Variação da eficiência de remoção de ácidos húmicos no lixiviado de aterro e no lixiviado sintético (solução de ácidos húmicos) com os carvões selecionados nos ensaios preliminares.

Como se pode observar nas figuras 3.29 e 3.30, a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de AH dos carvões BDH e DS-K2CO3 diminuíram no lixiviado do aterro relativamente à solução sintética de ácidos húmicos. Este resultado poderá indicar um efeito de competição de outros compostos orgânicos ou metais presentes na amostra do lixiviado do aterro. Mahdavi *et al.* [60] observaram que, para além da remoção de CQO, também ocorria a remoção significativa de metais pesados numa amostra de lixiviado de um aterro, quando utilizaram carvão ativado derivado de cascas de nozes.

Por outro lado, verifica-se que a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de ácidos húmicos do carvão DSD-K2CO3, no lixiviado do aterro e na solução de ácidos húmicos, mantêm-se praticamente iguais, demonstrando que o desempenho deste carvão não é, aparentemente, afetado

pela matriz real de lixiviado. De realçar que, em todos os ensaios de adsorção, o pH final e a condutividade elétrica da amostra de lixiviado do aterro não sofreu alterações significativas. O resultado relativo à amostra DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mostra que este adsorvente apresenta grande potencial para ser utilizado na remoção de ácidos húmicos e, portanto, carga orgânica e cor, a partir de lixiviados estáveis.



## 4. Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que os adsorventes carbonáceos, produzidos a partir de lamas de ETAR, apresentam um elevado potencial para serem utilizados como agentes de remoção de ácidos húmicos e, portanto, de carga orgânica e cor de lixiviados de aterros sanitários.

O procedimento de desmineralização aplicado às lamas permitiu reduzir consideravelmente o teor de matéria inorgânica, de 42,3% para 31,3%, e aumentar o teor de carbono, de 33,1% para 42,2%, obtendo-se um precursor (lamas desmineralizadas), mais adequado para a conversão em carvão poroso. De facto, os carvões produzidos a partir das lamas desmineralizadas, quer por ativação física, quer por ativação química, apresentaram características texturais melhores, nomeadamente maior área superficial e volume poroso, do que os carvões obtidos pelas mesmas ativações nas lamas originais. Também os carvões desmineralizados (DSD-CO<sub>2</sub>, DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-KOH) apresentaram teores de carbono e de cinzas inferiores aos carvões (DS-CO<sub>2</sub>, DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DS-KOH) produzidos a partir de lamas originais.

A análise termogravimétrica realizada aos carvões demonstrou que, de uma forma geral, os carvões desenvolvidos têm boa estabilidade térmica, apresentando perdas de massa, aos 900 °C, entre 10–18%, o que mostra potencial para serem regenerados termicamente. No entanto, o carvão DSD-KOH que apresentou uma perda de massa total aos 900 °C de 28%, apresenta fraca estabilidade termogravimétrica. Também o carvão comercial perdeu no total 30% da sua massa, aos 900 °C, revelando que a sua regeneração térmica não será possível.

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, obtidas para todos os carvões, mostraram ser uma mistura do Tipo I e IV, características de sólidos microporosos e mesoporosos. O carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> destacou-se por apresentar as características texturais mais próximas do carvão comercial BDH, apresentando uma área superficial (950 m<sup>2</sup>/g) e um volume microporoso (0,260 m<sup>3</sup>/g) ligeiramente superiores. O carvão comercial mostrou ser essencialmente mesoporoso, característica desejável para remover moléculas de grandes dimensões como os ácidos húmicos, e todos os carvões produzidos, à exceção da amostra DSD-CO<sub>2</sub>, apresentaram um volume mesoporoso superior ao microporoso, sendo uma mais-valia para a aplicação estudada no presente trabalho.

Relativamente à química de superfície, a determinação do pH<sub>pzc</sub> permitiu concluir que os materiais de carbono produzidos apresentaram natureza alcalina, dado o elevado conteúdo inorgânico que apresentam, enquanto que o carvão comercial era um carvão ácido.

Nos ensaios de adsorção preliminares, os carvões DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> destacaram-se por apresentar capacidades de adsorção e eficiências de remoção de ácidos húmicos superiores às do carvão comercial BDH, motivo pelo qual foram selecionados para o estudo das cinéticas e isotérmicas de adsorção.

Nas cinéticas de adsorção, apesar do carvão comercial atingir o equilíbrio de adsorção mais rapidamente, por apresentar maior volume mesoporoso, a sua capacidade de adsorção de AH no equilíbrio foi de 46,7 mg/g, enquanto os carvões DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentaram capacidades de adsorção no equilíbrio de 60,1 e 74,1 mg/g, respetivamente. Todas as cinéticas de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de pseudo 2ª ordem não linear, indicando a ocorrência de quimissorção.



No estudo das isotérmicas de adsorção de AHs, conclui-se que as isotérmicas dos carvões BDH e DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, e a do carvão DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ao modelo de Freundlich. Analisando os valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais, conclui-se que a adsorção de ácidos húmicos com o carvão comercial terá ocorrido principalmente em monocamada e que no caso dos dois carvões derivados das lamas, poderá ter ocorrido uma mistura de adsorção em mono e multicamada, indicativo de alguma heterogeneidade dos seus sítios ativos. O carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> destacou-se pela sua capacidade de adsorção máxima de ácidos húmicos de 116 mg/g, valor comparável ou muito superior aos obtidos com outro tipo de adsorventes reportados na literatura.

Finalmente, quando aplicados a uma amostra de lixiviado de aterro sanitário, a capacidade de adsorção de AH dos carvões BDH e DS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> diminuíram significativamente, possivelmente por efeito de competição. Pelo contrário, a capacidade de adsorção do carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, no lixiviado do aterro, manteve-se praticamente inalterada, demonstrando que o desempenho deste carvão não é afetado pela matriz complexa do lixiviado. Em suma, este trabalho permitiu demonstrar que a valorização de lamas de ETAR em produtos de carbono com elevado desempenho no tratamento de lixiviados de aterros sanitários é possível, revelando-se uma opção muito promissora.

## 5. Sugestões de Trabalho Futuro

Apesar dos bons resultados alcançados no presente trabalho, algumas questões ficaram por esclarecer. Assim, ainda há muito por explorar para compreender melhor o comportamento e desempenho de todos os carvões desenvolvidos e dos percursos utilizados. Como proposta de trabalho futuro seria interessante:

- Estudar a variabilidade da composição das lamas e procurar uma via de homogeneização, de modo a reduzir-se o efeito da variação da sua composição nas características dos carvões produzidos.
- Caracterizar de forma mais aprofundada a química de superfície dos carvões desenvolvidos, incluindo o seu conteúdo mineral para explorar os mecanismos de adsorção associados.
- Realizar os estudos de adsorção (cinéticas e isotérmicas) à amostra DSD-KOH.
- Estudar a lixiviação de elementos tóxicos a partir dos carvões desenvolvidos para avaliar a segurança da sua aplicação.
- Realizar o estudo de regeneração ao carvão DSD-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



## 6. Referências Bibliográficas

- [1] Gherghel A, Teodosiu C, De Gisi S. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *J Clean Prod* 2019;228:244–63. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.240>.
- [2] Wu B, Dai X, Chai X. Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations. *Water Res* 2020;180:1–18. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115912>.
- [3] European Commission. Sewage sludge 2021. <https://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/index.htm> (acedido 1 de Fevereiro de 2021).
- [4] APA. Gestão de Lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas (2010 - 2013). Agência Port do Ambient 2013:1–17.
- [5] Crini G, Lichtfouse E, Wilson LD, Morin-Crini N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environ Chem Lett* 2019;17:195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.
- [6] Kumar V, Chopra AK, Kumar A. A Review on Sewage Sludge (Biosolids) a Resource for Sustainable Agriculture. *Arch Agric Environ Sci* 2017;2:340–7. <https://doi.org/10.26832/24566632.2017.020417>.
- [7] Arisily TAA, Aziz SEL, Hajji A. Methodology for Optimizing Sewage Sludge Treatment , Valorization and Disposal Methods . Application to the Marrakech ( Morocco ) Wastewater Treatment Plant 2020;9:305–18. <https://doi.org/10.35940/ijitee.C8172.029420>.
- [8] Hadi P, Xu M, Ning C, Sze C, Lin K, Mckay G. A critical review on preparation , characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chem Eng J* 2015;260:895–906. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.088>.
- [9] Shi S, Xu G, Yu H, Zhang Z. Strategies of valorization of sludge from wastewater treatment. *J Chem Technol Biotechnol* 2018;93:936–44. <https://doi.org/10.1002/jctb.5548>.
- [10] Wang K, Li L, Tan F, Wu D. Treatment of landfill leachate using activated sludge technology: A review. *Archaea* 2018;2018:1–11. <https://doi.org/10.1155/2018/1039453>.
- [11] Foo KY, Hameed BH. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *J Hazard Mater* 2009;171:54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.038>.
- [12] Kamaruddin MA, Yusoff MS, Aziz HA, Hung Y-T. Sustainable treatment of landfill leachate. *Appl Water Sci* 2015;5:113–26. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0177-7>.
- [13] Shah M, Gami J. Landfill Leachate Technologies: A Review. *Glob Res Dev J Eng* 2019:54–8.
- [14] González-García P. Activated carbon from lignocellulosics precursors : A review of the synthesis methods , characterization techniques and applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;82:1393–414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- [15] Demirbas A, Edris G, Alalayah WM. Sludge production from municipal wastewater treatment in sewage treatment plant. *Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff* 2017;39:999–1006. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1283551>.

- [16] Monte HM do, Santos MT, Barreiros AM, Albuquerque A. Tratamento de águas residuais - OPERAÇÕES E PROCESSOS DE TRATAMENTO FÍSICO E QUÍMICO. 2016.
- [17] Nafez AH, Nikaeen M, Kadkhodaie S, Hatamzadeh M, Moghim S. Sewage sludge composting: quality assessment for agricultural application. *Environ Monit Assess* 2015;187. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4940-5>.
- [18] Gotvajn AŽ, Pavko A. Perspectives on Biological Treatment of Sanitary Landfill Leachate. *Wastewater Treat Eng* 2015;1–38. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/60924>.
- [19] Youcai Z. Leachate Generation and Characteristics. *Pollut Control Technol Leachate from Munic Solid Waste* 2018;1–30. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815813-5.00001-2>.
- [20] Costa T. Leachate treatment from Portuguese sanitary landfills of municipal solid waste 2015;1–11.
- [21] Lima LSMS, Almeida R De, Quintaes BR, Bila DM, Campos JC. Evaluation of humic substances removal from leachates originating from solid waste landfills in Rio de Janeiro State , Brazil. *J Environ Sci Heal Part A* 2017;0:1–9. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1312182>.
- [22] Iskander S, Zhao R, Pathak A, Gupta A, Pruden A, Novak JT, et al. A review of landfill leachate induced ultraviolet quenching substances : Sources , characteristics , and treatment. *Water Res* 2018;145:297–311. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.035>.
- [23] Rupiasih N, Vidyasagar P. A Review : Compositions , Structures , Properties and Applications of Humic Substances. *J Adv Sci Technol* 2005;8:16–25.
- [24] Melo B, Motta F, Santana M. Humic acids : Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater Sci Eng C* 2016;62:967–74. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>.
- [25] Peña-Méndez EM, Havel J, Patočka J. Humic substance - compounds of still unknown structure: Applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J Appl Biomed* 2005;3:13–24. <https://doi.org/10.32725/jab.2005.002>.
- [26] Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F, Moulin P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J Hazard Mater* 2008;150:468–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>.
- [27] Lippi M, Gaudie Ley MBR, Mendez GP, Felix Cardoso Junior RA. State of Art of Landfill Leachate Treatment: Literature Review and Critical Evaluation. *Ciência e Nat* 2018;40:1–12. <https://doi.org/10.5902/2179460x35239>.
- [28] Aziz HA, Zahari MSM, Zahari MNA, Hung Y-T. Physicochemical Treatment Processes of Landfill Leachate. *Handb Environ Waste Manag* 2012;819–86. <https://doi.org/10.1142/9789814327701>.
- [29] Serdarevic A. Landfill Leachate Management — Control and Treatment Landfill 2018;1–14. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71321-2>.
- [30] Gunarathne V, Ashiq A, Ginige MP. Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. vol. 18. 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2>.

- [31] Worch E. Adsorption Technology in Water Treatment. 2012.  
<https://doi.org/10.1515/9783110240238>.
- [32] Mhemeed AH. A General Overview on the Adsorption. *Indian J Nat Sci* 2018;9:16127–31.
- [33] University College London. Adsorption, Cambridge University Press; 2010, p. 182–213.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9780511616594.008>.
- [34] Králik M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chem Pap* 2014;68:1625–38.  
<https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>.
- [35] Nascimento RF do, Lima ACA de, Vidal CB, Melo D de Q, Raulino GSC. Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.
- [36] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2015;87:1051–69.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [37] Kah M, Sigmund G, Xiao F, Hofmann T. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Res* 2017;1–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.070>.
- [38] Khan MA, Hameed BH, Lawler J, Kumar M, Jeon BH. Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination : a review. *Desalin Water Treat* 2014;1–29. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.885397>.
- [39] Tan X, Liu S, Liu Y, Gu Y, Zeng G, Hu X. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production : Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresour Technol* 2017;227:359–72. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>.
- [40] Kwiatkowsli F. J. Activated Carbon Classifications, Properties and Applications. 2012.
- [41] Alslaibi TM, Abustan I, Ahmad MA, Foul AA. A review : Production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating 2013:1–28.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.04028>.
- [42] Pérez-mayoral E, Matos I, Bernardo M, Fonseca IM. New and Advanced Porous Carbon Materials in Fine Chemical Synthesis . *Emerging Precursors of Porous Carbons* 2019:1–35.  
<https://doi.org/10.3390/catal9020133>.
- [43] Ertas A, T.R. Boyce C, Gulbulak U. Experimental Measurement of Bulk Thermal Conductivity of Activated Carbon with Adsorbed Natural Gas for ANG Energy Storage Tank Design Application. *Energies* 2020;13:1–15. <https://doi.org/10.3390/en13030682>.
- [44] Nor NM, Chung LL, Teong LK, Mohamed AR. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control — a review. *Biochem Pharmacol* 2013;1:658–66. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>.
- [45] Adib M, Al-qodah Z, Ngah CWZ. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production : A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;46:218–35. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>.
- [46] Din MI, Ashraf S, Intisar A. Comparative study of different activation treatments for the preparation of activated carbon : a mini-review 2017;100:299–312.

- <https://doi.org/10.3184/003685017X14967570531606>.
- [47] Ferraz FM, Yuan Q. Performance of oat hulls activated carbon for COD and color removal from landfill leachate. *J Water Process Eng* 2020;33:1–7.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101040>.
  - [48] Ferraz FM, Yuan Q. Organic matter removal from landfill leachate by adsorption using spent coffee grounds activated carbon. *Sustain Mater Technol* 2020;23:1–6.  
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00141>.
  - [49] Poblete Chávez R, Cortes Cortés Pizarro E, Luna Galiano Y. Landfill leachate treatment using activated carbon obtained from coffee waste 2019;24:833–42. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019178655>.
  - [50] Bt. Azmi N, J.K. Bashir M, Sethupathi S, Aun Ng C. Anaerobic stabilized landfill leachate treatment using chemically activated sugarcane bagasse activated carbon : kinetic and equilibrium study. *Desalin Water Treat* 2014;1–14.  
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988660>.
  - [51] Chen Y, Wu S. Study on leachate adsorption by activated carbon made from sewage sludge and straw. *Adv Mater Res* 2014;959:2212–6.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.955-959.2212>.
  - [52] Chen Y, Wu S. Study on Advanced Treatment of Landfill Leachate by sludge-based Activated Carbon. *Adv Mater Res* 2014;955:2701–4. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.955-959.2701>.
  - [53] He Y, Liao X, Liao L, Shu W. Low-cost adsorbent prepared from sewage sludge and corn stalk for the removal of COD in leachate 2014;8157–66. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2755-5>.
  - [54] Zeng F, Liao X, Pan D, Shi H. Adsorption of dissolved organic matter from landfill leachate using activated carbon prepared from sewage sludge and cabbage 2020;4891–904.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-019-07233-0>.
  - [55] Gokce CE, Guneyasu S, Aydin S, Arayici S. Comparison of Activated Carbon and Pyrolyzed Biomass for Removal of Humic Acid From Aqueous Solution. *Open Environ Pollut Toxicol J* 2009;43–8.
  - [56] Rashtbari Y, Arfaeinia H, Ahmadi S, Asl FB, Afshin S, Poureshgh Y, et al. Potential of using green adsorbent of humic acid removal from aqueous solutions : equilibrium , kinetics , thermodynamic and regeneration studies. *Int J Environ Anal Chem* 2020.  
<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1796993>.
  - [57] Ab Z, Suffian M, Qamaruz N, Faiz M, Ahmad M, Andas J. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Manag* 2017;62:177–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.026>.
  - [58] Yu L, Zhong Q. Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater. *J Hazard Mater* 2006;137:359–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.007>.
  - [59] Hwang H, Choi W, Kim T, Kim J, Oh K. The preparation of an adsorbent from mixtures of

- sewage sludge and coal-tar pitch using an alkaline hydroxide activation agent. *J Anal Appl Pyrolysis* 2008;83:220–6. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.011>.
- [60] Mahdavi AR, Ghoresyhi AA, Rahimpour A, Younesi H, Pirzadeh K. COD removal from landfill leachate using a high- performance and low-cost activated carbon synthesized from walnut shell. *Chem Eng Commun* 2018;205:1193–206. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1441831>.
- [61] Guey F, Smiri M, Chemingui H, Dekhil AB, Elarbaoui S, Hafiane A. Remove of Humic Acid From Water Using Magnetite Nanoparticles. *Eur J Adv Chem Res* 2020;1:1–6. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.24018/ejchem.2020.1.4.9>.
- [62] Elsheikh AF, Kalthom U, Zainab A. Investigations on humic acid removal from water using surfactant-modified zeolite as adsorbent in a fixed-bed reactor. *Appl Water Sci* 2017;7:2843–56. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0521-1>.
- [63] Bousba S, Nabil B, Messikh N, Magri P. Adsorption Removal of Humic Acid from Water Using a Modified Algerian Bentonite. *Phys Chem Res* 2018;6:613–25. <https://doi.org/10.22036/pcr.2018.129154.1482>.
- [64] Derakhshani E, Naghizadeh A. Optimization of humic acid removal by adsorption onto Bentonite and Montmorillonite nanoparticles. *J Mol Liq* 2018:1–32. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.014>.
- [65] Pormazar SM, Ehrampoush MH, Dalvand A. Removal of humic acid from aqueous solution by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@L-arginine magnetic nanoparticle : kinetic and equilibrium studies. *Int J Environ Anal Chem* 2020:1–16. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1767092>.
- [66] Gueu S, Yao BK. Physicochemical characterization of three natural clays used as adsorbent for the humic acid removal from aqueous solution. *Adsorpt Sci Technol* 2019;37:77–94. <https://doi.org/10.1177/0263617418811469>.
- [67] Wang J, Ding S, Zheng C, Ma H, Ji Y. Efficient removal of humic acid in aqueous solution using polyaniline adsorbent. *Desalin Water Treat* 2012;40:92–9. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.671153>.
- [68] Zhan Y, Zhu Z, Lin J, Qiu Y, Zhao J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *J Environ Sci* 2010;22:1327–34. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60258-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60258-8).
- [69] Eustáquio HMB, Lopes CW, Rocha RS, Cardoso BD. Modification of Activated Carbon for the Adsorption of Humic Acid. *Adsorpt Sci Technol* 2014;33:117–26. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.2.117>.
- [70] Tavengwa NT, Chimuka L, Tichagwa L. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto cellulose and powdered activated carbon. *Desalin Water Treat* 2016:1–12. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1082510>.
- [71] Stanford CA, Khraisheh M, Momani F Al, Albadarin AB, Walker GM, Ghouti MA Al. Use of nanoadvanced activated carbon , alumina and ferric adsorbents for humics removal from water : isotherm study. *Emergent Mater* 2020:1–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s42247-020-00083-4>.



- [72] Britannica. Humic acid 2021. <https://www.britannica.com/science/humic-acid> (acedido 17 de Março de 2021).
- [73] SIGMA-ALDRICH. Certificate of analysis 2016:1–1. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/53680?lang=pt&region=PT> (acedido 17 de Março de 2021).
- [74] Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. 5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD) sem data. <https://doi.org/DOI: 10.2105/SMWW.2882.103>.
- [75] Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. 5210 BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND (BOD) sem data. <https://doi.org/DOI: 10.2105/SMWW.2882.102>.
- [76] Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. 2540 SOLIDS sem data.
- [77] Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. 4500-Cl- CHLORIDE sem data. <https://doi.org/DOI: 10.2105/SMWW.2882.07>.
- [78] ICS. ISO 5664:1984 Water quality — Determination of ammonium — Distillation and titration method sem data.
- [79] European Standard EN 14775:2009. Solid biofuels. Determination of ash content sem data.
- [80] ASTM D1762 - 84(2007). Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal sem data. <https://doi.org/10.1520/D1762-84R07>.
- [81] European Standard EN 15290:2011. Solid biofuels. Determination of major elements- Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti sem data.
- [82] Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. J Chem 2017;1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [83] Tang S, Zheng C, Zhang Z. Effect of inherent minerals on sewage sludge pyrolysis : Product characteristics , kinetics and thermodynamics. Waste Manag 2018;80:175–85. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.012>.
- [84] Aliakbari Z, Younesi H, Asghar A, Bahramifar N, Heidari A. Production and Characterization of Sewage-Sludge Based Activated Carbons Under Different Post-Activation Conditions. Waste and Biomass Valorization 2017;0:0. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9823-7>.
- [85] Filippis P De, Palma L Di, Petrucci E, Scarsella M, Verdone N. Production and Characterization of Adsorbent Materials from Sewage Sludge by Pyrolysis. Chem Eng Trans 2013;32:205–10. <https://doi.org/10.3303/CET1332035>.
- [86] Sierra I, Iriarte-Velasco U, Gamero M, Aguayo AT. Upgrading of sewage sludge by demineralization and physical activation with CO<sub>2</sub>: Application for methylene blue and phenol removal. Microporous Mesoporous Mater 2017;1–38. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.020>.
- [87] Almahbashi NMY, Kutty SRM, Ayoub M, Noor A, Salihi IU, Al-nini A, et al. Optimization of Preparation Conditions of Sewage sludge based Activated Carbon. Ain Shams Eng J 2020;1–8. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.07.026>.
- [88] Karunadasa KSP, Manoratne CH, Pitawala HMTGA, Rajapakse RMG. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. J Phys Chem Solids 2019;134:21–8.

- <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2019.05.023>.
- [89] Kulikowska D, Bernat K, Parszuto K, Sulek P. Efficiency and kinetics of organics removal from landfill leachate by adsorption onto powdered and granular activated carbon. *Desalin Water Treat* 2014;1–11. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.991763>.
  - [90] Kozłowska AK-, Włodarczyk R, Wystalska K. Biochar compared with activated carbon for landfill leachate treatment. *E3S Web Conf* 2019;100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910000042>.
  - [91] Betsholtz A, Jacobsson S, Haghighatafshar S, Jönsson K. Sewage sludge-based activated carbon 2018:1–60.
  - [92] Ros A, Lillo-Ródenas MA, Fuente E, Montes-Morán MA, Martín MJ, Linares-Solano A. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 2006;65:132–40. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.017>.
  - [93] Smith KM, Fowler GD, Pullket S, Graham NJD. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Res* 2009;43:2569–94. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038>.
  - [94] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. 2006. <https://doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50018-2>.
  - [95] Sevilla M, Díez N, Fuertes AB. Toward more sustainable chemical activation strategies for the production of porous carbons. *ChemSusChem* 2021:1–45. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001838>.
  - [96] Villamil JA, Díaz E, de la Rubia MA, Mohedano AF. Potential use of waste activated sludge hydrothermally treated as a renewable fuel or activated carbon precursor. *Molecules* 2020;25:1–16. <https://doi.org/10.3390/molecules25153534>.
  - [97] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KSW, Llewellyn P, Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids- Principles, Methodology and Applications. 2014.
  - [98] Plaschke M, Romer J, Klenze R, Kim JI. In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH. *Colloids and Surfaces* 1999;160:269–79. [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00191-0](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00191-0).
  - [99] Vermeer AWP, Van Riemsdijk WH, Koopal LK. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir* 1998;14:2810–5. <https://doi.org/10.1021/la970624r>.
  - [100] Boguta P, Sokolowska Z. Interactions of humic acids with metals. *Acta Agrophysica Monogr* 2013;2:1–113.
  - [101] Wandruszka R Von. Humic acids : Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation. *Geochem Trans* 2000;2:1–6. <https://doi.org/10.1039/b001869o>.